

# A reakcióedény paramétereinek hatása a közegmozgásra autokatalitikus frontokban

Doktori (PhD) értekezés

**Tóth Tamara**

Témavezetők: Dr. Tóth Ágota és Dr. Horváth Dezső

Környezettudományi Doktori Iskola

SZTE TTIK, Fizikai Kémiai Tanszék

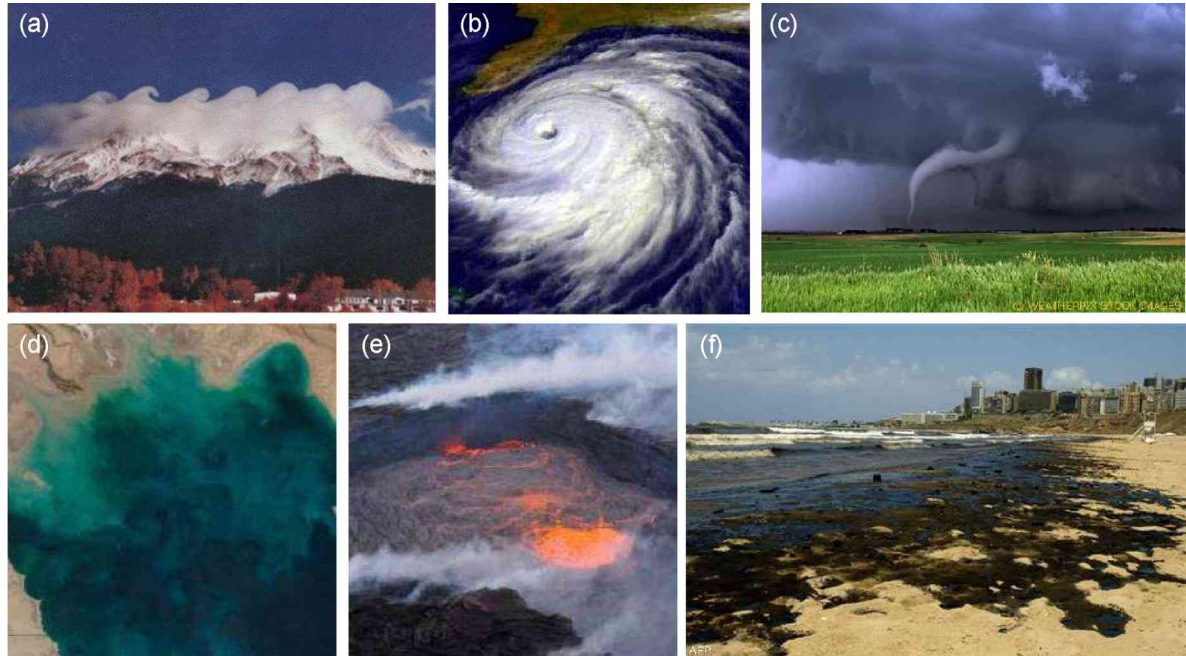
Szeged, 2009

# Tartalomjegyzék

<b>1. Bevezetés</b>	<b>1</b>
<b>2. Irodalmi áttekintés</b>	<b>3</b>
<b>3. Kísérleti rész</b>	<b>11</b>
3.1. A reaktánsanyag összeállítása . . . . .	11
3.2. Kísérleti berendezés . . . . .	12
3.2.1. Síkfalú reakcióedény . . . . .	13
3.2.2. Periodikusan modulált résvastagságú reakcióedény . . . . .	15
<b>4. Kiértékelési módszerek</b>	<b>17</b>
4.1. A frontprofil meghatározása . . . . .	17
4.2. A diszperziós görbe meghatározása . . . . .	18
4.3. A keveredési hossz és az átlagos frontalak meghatározása . . . . .	19
4.4. Autokorreláció meghatározása . . . . .	22
<b>5. Eredmények</b>	<b>23</b>
5.1. Síkfalú Hele-Shaw edényekben végzett kísérletek . . . . .	23
5.1.1. A hőmérséklet-emelkedés hatása a mintázatképződésre . . . . .	24
5.1.2. Időben állandó mintázatok mennyiségi leírása . . . . .	31
5.2. Periodikusan modulált résvastagságú edényben végzett kísérletek . . . . .	38
5.2.1. Függőlegesen barázdált Hele-Shaw edényben végzett kísérletek . . . . .	38
5.2.2. Két irányban modulált Hele-Shaw edényben végzett kísérletek . . . . .	46
<b>6. Összefoglalás</b>	<b>55</b>
<b>7. Summary</b>	<b>59</b>
<b>Irodalomjegyzék</b>	<b>62</b>
<b>Köszönetnyilvánítás</b>	<b>70</b>

# 1. Bevezetés

A világban fellelhető anyagok mindegyike valamely transzportfolyamat révén kerül mozgásba. Az anyagtranszport három formáját különböztetjük meg: a konvekciót, a diffúziót és a külső elektromos tér által az ionokra gyakorolt migrációt. A közegmozgás tehát az egyik alapvető mozgatórugója világunknak, mindenhol jelen van környezetünkben. Létrejöttéhez nemegyensúlyi rendszer szükséges, ahol az egymással versengő erők térben és/vagy időben inhomogén anyageloszlást eredményeznek, ami rendkívül változatos formákban megjelenő mintázatokhoz vezet [1]. Legközismertebb formája a hőmérséklet-gradienssel gerjesztett áramlás, melyre talán a legegyszerűbb példa a meleg levegő feláramlása és a hideg, nagyobb sűrűségű levegő lesüllyedése, ami a levegő folyamatos keveredését eredményezi. De ugyanezen hatás vezérli a felhőrendszerek (1.(a) ábra), az időjárási frontok, a trópusi viharok (1.(b) ábra) és a légtölcsérek (1.(c) ábra) kialakulását is. Ha olyan példát akarunk hozni, ahol folyadék halmazállapotban jelenik meg a konvekció, akkor a tengeri és az óceáni áramlatokat (1.(d) ábra), valamint a magma, vagy a láva áramlásait (1.(e) ábra) kell megemlítenünk, míg szilárd anyagok



1. ábra. Egy felhő [2] (a), egy hurrikán felülnézeti [1] (b), és egy légtölcsér [3] (c) képe. A Perzsa-öböl tengeráramlatainak [1] (d), egy lávatónak [1] (e) és egy óceáni szennyeződésnek [4] (f) a képe.

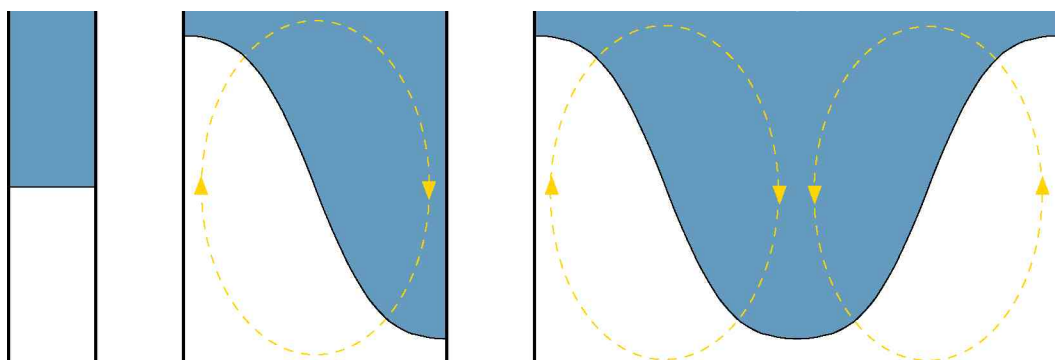
esetén is megjelenik a konvekció a földkéreg tektonikus mozgásai, a kontinentális lemezek vándorlása által. A hőmérséklet-gradiensén kívül koncentrációgradiens hatására is létrejöhet konvekció, amelyre jó példa a szennyeződések terjedése az óceánokban (1.(e) ábra) vagy a talajban; illetve a biokonvekció [5], amiről akkor beszélünk, ha bizonyos algák és baktériumok az életben maradásuk érdekében a felszínre úsznak, ahol nagy koncentrációjuk révén a felszíni vízréteg sűrűség-növekedését eredményezve lesüllyednek. Alsóbb vízrétegekbe érve ismét felfelé kezdenek úszni, így makroszkopikus, közel állandó áramlási mintázatokat hoznak létre [6, 7].

A közegmozgást a sűrűségkülönbség mellett, a viszkozitás és a felületi feszültség változása is befolyásolhatja. A három tényező közül csak a legegyszerűbbet, a sűrűségkülönbség hatását tanulmányoztam kísérletileg autokatalitikus kémiai reakció segítségével. Az autokatalitikus reakció és a közegmozgás kölcsönhatása kémiai front kialakulásához vezet, ami éles vonallal rajzolja ki a termékek és a reaktánsok közti határfelületet. A határfelület a körülményektől függően stabil sík formában, vagy stabilitását elveszítve előrehaladó és lemaradó részekkel bíró cellás mintázatot képezve terjed. Doktori munkámban a konvekció okozta mintázatképződést vizsgáltam a klorit-tetrationát autokatalitikus reakció segítségével. Célom a mintázatok széles körének mennyiségi jellemzése a reakcióedény paramétereinek változtatása által. Először a korábbi munkák folytatásaként homogén közegben, síkfalú reakcióedényekben, majd a bonyolultabb rendszerek felé haladva a reakcióedény falainak periodikus modulálásával periodikusan változó résvastagságú közegben készítettem kísérleteket, amelyek első lépésként szolgálhatnak a porózus közegben fellépő közegmozgás hatásának megismerésében és értelmezésében.



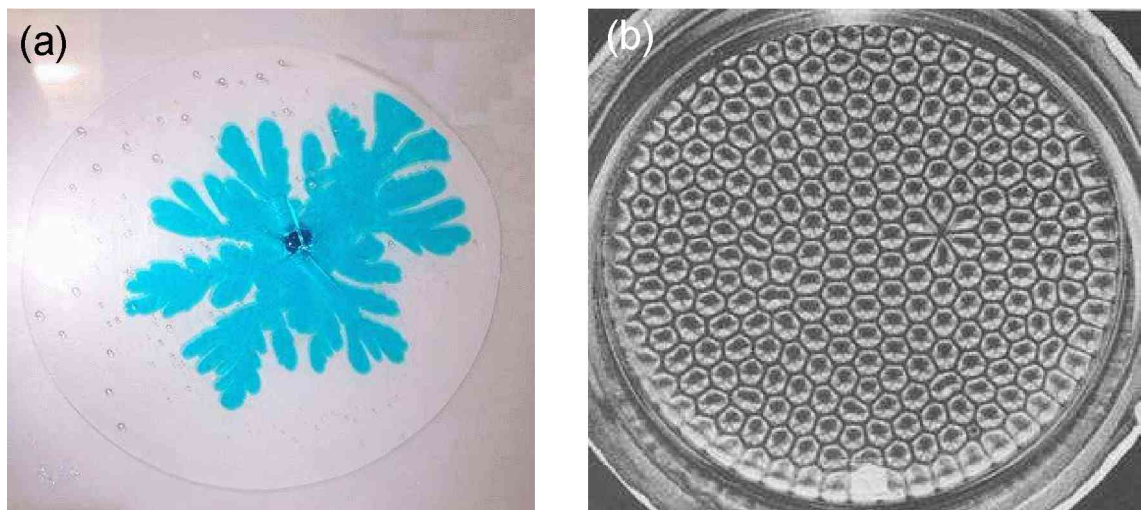
## 2. Irodalmi áttekintés

A közegmozgás során fellépő jelenségek megértéséhez tekintsünk először két egymásra rétegzett és egymással nemelegyedő, különböző sűrűségű folyadékot. Ha a nagyobb sűrűségű folyadékot helyezzük alulra, akkor hidrodinamikailag stabil rendszerhez jutunk, a kezdeti sík határfelület ekkor sík marad. Fordított esetben, amikor a nagyobb sűrűségű folyadék van felül és a kisebb sűrűségű alul, a rendszer hidrodinamikailag instabil. Ha elegendően széles tér áll rendelkezésre a gravitációs mező hatására a nagyobb sűrűségű folyadék elkezd lefelé áramlani és kiszorítja az alul található kisebb sűrűségű folyadékot, ami konvekciót generál (lásd a 2. ábrát). A közegmozgás hatására a kezdeti stabil határfelület instabillá válik és a perturbáció növekedését tapasztaljuk. A felületet ért stabilitásvesztés elméletével Lord Rayleigh kezdett el először foglalkozni 1883-ban [8]. Sir Taylor szintén ebben a témában folytatott elméleti kutatásokat egymásra helyezett, különböző sűrűségű folyadékok gyorsulás hatására történő stabilitásvesztésén keresztül [9]. Kettőjük munkájának eredményeként a sűrűségkülönbség miatti stabilitásvesztést Rayleigh-Taylor instabilitásnak nevezték el. A folyadékok közti határfelület változásának kísérleti tanulmányozása sem maradt el, Taylорral együttműködve Lewis végezett kísérleteket víz–benzol, víz–glicerín és víz–szén-tetraklorid rendszereken [10]. A folyadékokat Hele-Shaw által kifejlesztett és róla elnevezett edényekbe helyezte [11], melyek érdekessége, hogy két egymáshoz közeli párhuzamos üveglapból állnak, így a közéjük helyezett folyadékban fellépő áramlások közel kétdimenziósoknak tekinthetők. A konvekció okozta mintázatképződést sorozatfelvételek segítségével kü-



2. ábra. Különböző szélességű edényben kialakuló frontalakok.

lönböző vastagságú folyadékok esetén vizsgálta. Taylor nemcsak a sűrűségkülönbség hatását, hanem Saffmannal közösen különböző viszkozitású folyadékok határfelületének elméleti és kísérleti vizsgálatát is elvégezte [12]. Víz–olaj és glicerín–olaj rendszereket felhasználva megállapították, hogy az előzőekhez hasonlóan a határfelület metastabil, ha a nagyobb viszkozitású folyadék helyezkedik el a kisebb viszkozitású folyadék fölött, ami ugyancsak mintázatképződéshez vezet. A jelenséget először Hill publikálta [13], mégis Saffman-Taylor instabilitás néven vált ismertté. A Saffman-Taylor instabilitást szemlélteti a 3.(a) ábrán látható kísérleti kép, ahol egy alulról kifűrt edényben glicerint helyeztek és a alulról áramoltatták be a vizet, amit ebben az esetben a jobb láthatóság érdekében kékre színeztek. A viszkozitás különbség hatására újszerű mintázat képződött. A felület viszkozitáskülönbség hatására fellépő stabilitásvesztésének vizsgálatakor felfedezték, hogy a mintázat hullámhosszának létezik egy olyan kritikus értéke, amely alatt a felületi feszültség még képes stabilizálni a mintázatot. A nagyfrekvenciás módusok felületi feszültség miatti stabilizációjával korábban már Chouke és munkatársai [14] is foglalkoztak. Konvekciót termikus úton is lehet generálni, amelyet Bénard mutatott ki fűthető fémlapon vízszintesen elhelyezkedő, milliméternél is vékonyabb olajréteg tanulmányozásakor [17]. Az olajréteg levegővel érintkező felületén fűtés hatására hexagonális rács alakú mintázat alakult ki (lásd a 3.(b) ábrát) úgy, hogy a hatszögek közepén az olajfelszín bemélyedt, szélein pedig kiemelkedett. Ezt azzal ma-



3. ábra. A Saffman-Taylor instabilitás szemléltetése víz–glicerín rendszerben (a) [15] és a Bénard kísérlet során kialakuló hexagonális szerkezet (b) [16].

gyarázta, hogy a forró fémfelszínnel érintkező meleg folyadékrész kisebb sűrűségű, így felfelé áramlik, míg a nagyobb sűrűségű, levegővel határos rész lefelé, ezzel konvekciós áramlást keltve. A sík folyadékfelszín hőhatás miatti stabilitásvesztése megfigyelője után Bénard-instabilitás néven vált ismertté.

A közegmozgás okozta mintázatképződés nemcsak nemelegyedő, hanem reaktív közegekben, azaz kémiai reakció keltette határfelületek esetén is vizsgálható. Erre legalkalmasabbak az autokatalitikus reakciók, mivel ha egy kicsiny térrészbe autokatalizátort juttatunk, az reakciót indukál, ami frontszerűen terjed, mint ahogy azt Luther már 1906-ban felfedezte [18, 19]. Diffúzió hatására az autokatalizátor a szomszédos térrészbe diffundál, ahol ismét reakciót vált ki, majd a friss termék tovább diffundál egy új térrészbe. A folyamat egészen addig ismétlődik, amíg az összes reaktáns terméké nem alakul. A diffúzió és a kémiai reakció együttes jelenléte folytán a termékek és reaktánsok közti határvonal folyamatosan vándorol. Ez a határvonal a kémiai front [20], amely élesen választja el az előtte elhelyezkedő reaktánsokat és a mögötte található termékeket, így a mintázatképződést jól követhetővé teszi. Másik előnye, hogy állandó sűrűségkülönbséget biztosít a front két oldalán.

A reaktív közegek vizsgálatát autokatalitikus rendszerekben a Belouszov–Zsabo-tyinszkij reakció felfedezése és vele együtt a korábban egzotikusnak tartott autokatalitikus reakciók a nemlineáris kémiai dinamikai vizsgálatok középpontjába kerülése [21, 22, 23] segítette elő. Ez a felfedezés nemcsak új reakciók keresését, hanem a régi eredmények újragondolását is [18, 19] maga után vonta. Az 1980-as évektől kezdve számos új reakciófrontot adó rendszert találtak [24, 25, 26, 27, 28]. Epstein és munkatársai a vas(II)-salétromsav és a klorit-tioszulfát autokatalitikus reakcióban tanulmányozták a reakció-diffúzió frontok terjedésének sajátosságait különböző átmérőjű és orientációjú üvegcsövekben [29, 30]. Ők mutatták ki először a frontsebesség irányfüggését [29], amit Nagypál és munkatársai [30] magyaráztak a sűrűségkülönbség révén kialakuló közegmozgással és az exoterm reakció során fejlődő hő különböző mértékű elvonásával. E felfedezés következményeként számos kísérletet végeztek a közegmozgás front sebességre gyakorolt hatásának feltérképezésére [31, 32, 33, 34, 35]. A későbbiekben a mintázatképződés jellemzésekor is figyelembe vették a konvekciót [36, 37, 38]. Megfigyelték, hogy a mintázat kialakításában kétféle sűrűségkülönbség is szerepet játszik: egyfelől a kémiai

összetétel változásából adódó sűrűségkülönbség, másfelől a hőmérséklet-változás okozta sűrűségváltozás. Ha a reakció során az összetételváltozásból eredő sűrűségváltozás a domináns, akkor egyszerű konvekcióról beszélünk [32]. Ekkor a gravitációs mezőhöz viszonyítva egyik irányban haladó frontok stabilak maradnak, konvekció nem lép fel, míg az ellenkező irányban haladó frontok esetén előrehaladó és lemaradó szegmensekkel és jól definiálható hullámhosszakkal bíró cellás szerkezet alakul ki. Viszont a kémiai reakció során jelentős hőmérséklet-változás is felléphet, ami nagymértékű sűrűségváltozást eredményez. Ha hőmérséklet-változás okozta sűrűségváltozás is szignifikáns, akkor az mindkét irányban jelentős mértékben befolyásolja a mintázatot [33]. Ilyenkor összetett konvekcióról beszélünk [39]. Showalter és munkatársai eközben a reakció-diffúzió frontok alakjának torzulásával foglalkoztak [40, 36] Kimutatták, hogy a reakcióedény átmérőjének növelésével előbb aszimmetrikus, majd szimmetrikus alakzat jelenik meg, attól függően, hogy az adott szélességbe hány darab konvekciós gyűrű fér el (lásd a 2. ábrát).

A kísérleti vizsgálatok mellett a számítástechnika fejlődésével lehetőség nyílt az elméleti modellek kidolgozására is. A modellszámítások során kétféle vékonyréteg közelítés használtak, az egyik az ún. Darcy-törvény:

$$\nabla p = -\frac{\mu}{K} \mathbf{v} + \rho \mathbf{g}, \quad (1)$$

ahol  $p$  a nyomás,  $\mu$  a rendszer dinamikai viszkozitása,  $K$  a közeg permeabilitása,  $\mathbf{v}$  a sebességvektor,  $\mathbf{g}$  a nehézségi gyorsulás vektora, valamint  $\rho$  a folyadék sűrűsége. A másik pedig a Navier-Stokes egyenlet:

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \nabla(\nabla \cdot \mathbf{v}) + \mathbf{g}, \quad (2)$$

melyben  $\nu$  a folyadék kinematikai viszkozitása. A modellek felírása során az 1950-es évekig nem vették figyelembe a kémiai reakciót, csupán két eltérő sűrűségű nemelegyedő folyadéknak tekintették a reaktánsokat és a termékeket, amelyek közt instabil határfelület jön létre, a folyadék mozgás leírására pedig a Darcy-törvényt használták. Huang és Edwards olyan közelítéssel élt, miszerint a két különböző sűrűségű folyadék között a kémiai reakció egy nagyon vékony zónában játszódik le, a folyadékáramlást



pedig a Navier-Stokes egyenlettel írták le [41, 42, 43, 44]. Edwards egy másik munkájában arra is rámutatott, hogy a Darcy-törvény csak kis résvastagság esetén használható [45]. Ronney és munkatársai 1999-ben visszatértek az első kezdetleges modellhez [46], viszont a biszulfít-jodát reakció kísérleti vizsgálatai során megállapították, hogy a diffúzióval szemben a felületi feszültség figyelembe vétele sokkal alkalmasabb a mintázatképződés leírására. Legújabban már elhanyagolásmentesen veszik figyelembe a sűrűséget a koncentráció függvényeként, amelyben úttörő jelentőségű volt Anne De Wit munkája, aki a Darcy-törvényt felhasználva elsőként írta le a konvekció hatását a jodát-arzénessav reakcióban a front teljes figyelembevételével [47]. Ezzel egy időben Salin és munkatársai ugyanezen elhanyagolásmentes kezelésmód mellé a Navier-Stokes egyenletet felhasználva dolgozták ki modelljüket [48, 49].

Bár kezdetben a modellalkotás elmaradottabb volt, a számítástechnika gyors fejlődése a modellek számának rohamos növekedésével járt, és később már az jelentett problémát, hogy ezek kísérleti igazolása elmaradt. A kísérleti rendszerek mennyiségi leírása is csak ekkoriban kezdődött meg [34, 50], így az még nagyon kezdetleges volt. 1996-ban még csak a frontalak átlagos hullámszámának a Hele-Shaw edény vastagságától való függésének meghatározásáig jutottak [51], ami csak a leginstabilabb komponens becslését tette lehetővé. Az áttörést Böckman és Müller 2000-ben megjelent munkája jelentett, ahol a jodát-arzénessav rendszerben végrehajtott kísérletek alapján sikerült a frontot különböző hullámhosszúságú komponensekre bontani és azok amplitúdójának időbeli változása alapján a növekedési együtthatóit megadni [52]. A mintázat kialakulásának jellemzésére a diszperziós összefüggést vezették be, a korábban folyadék-folyadék határfelületen képződő ujjszerű mintázatra már alkalmazottak alapján [53, 54], amely a komponensek növekedési együtthatóinak hullámszámtól való függését mutatja. A diszperziós görbék bevezetésével lehetővé vált a kísérletek és a modellszámítások eredményeinek összehasonlítása [48, 49]. Később csoportunk is ezt az összefüggést használta fel a klorit-tetrationát reakció mennyiségi jellemzésére [55]. A cellás szerkezet kialakulásakor a cellák hullámhossza kezdetben nő, majd az idő előrehaladtával a cellák közti kölcsönhatások miatt egyes cellák elhalnak, míg mások növekednek. A hosszú távú változás során ez a kölcsönhatás a meghatározó, amelynek leírására a diszperziós összefüggés nem megfelelő, ezért a hosszú távú viselkedés mennyiségi jellemzésére új

módszerek kellettek. A keveredési hossz bevezetésével a mintázatképződés hosszú távú változásának mennyiségi leírása is lehetővé vált [56].

A mennyiségi leírás fejlődésével fokozatosan fejlődött a konvektív instabilitás leírása a jódát-arzénessav rendszerben [49, 57]. De Wit nevéhez nemcsak a jódát-arzénessav rendszer modellezése fűződik hanem a klorit-tetrationát rendszerben létrejövő Rayleigh-Taylor instabilitásról is ő közölte az első elméleti leírásokat [58, 59]. A mintázat kialakulásának meghatározását a hosszú távú viselkedés leírása követte [60], amelyre a következő összefüggés jellemző:

$$\frac{W}{Ra} \sim \frac{1}{\sqrt{Da}}, \quad (3)$$

ahol  $W$  a dimenziómentes keveredési hossz,  $Da$  a Damköhler szám,  $Ra$  a Rayleigh szám, melyeket a (4) és (5) egyenletek definiálnak:

$$Da = \frac{144D\nu^2k'}{(\Delta\rho g \cos \theta a^2)^2} \quad (4)$$

$$Ra = \frac{\Delta\rho g \cos \theta a^2 L_x}{12D\nu} \quad (5)$$

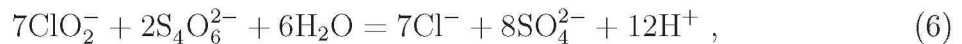
Az egyenletben  $D$  a reaktáns diffúzióállandóját,  $\nu$  a kinematikai viszkozitást,  $g$  a gravitációs gyorsulást,  $k'$  egy pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatót,  $\Delta\rho = (\rho_t - \rho_r)/\rho_0$  pedig a relatív sűrűségváltozást jelöli, ahol  $\rho_t$ ,  $\rho_r$ , és  $\rho_0$  a termék-, a reaktánsanyag és a víz sűrűsége. Az edény geometriai elrendezését a  $\theta$  szög írja le, ahol  $\theta$  a függőlegestől való eltérést jelenti,  $a$  a résvastagságot,  $L_x$  pedig az edény szélességét jelöli. Mindezekből az a megállapítás tehető, hogy a mintázat hosszú távú viselkedését leíró geometriai paraméter, azaz a dimenziómentes keveredési hossz, egyenes arányban változik az edény szélességével. Mivel nem pórusos közeget vizsgálunk célszerű megnézni, hogy a kísérletekben is érvényes-e a skálázás, ezért az időben állandó egycellás szerkezetek mennyiségi jellemzőin is elvégezzük a skálázást az edény szélességével és megnézzük, hogy ez a linearitás a kísérleti adatok esetén is fennáll-e [61].

De Wit a konvektív instabilitás modellezése mellett a viszkozitásváltozás hatására kialakuló mintázatok leírásával is foglalkozott [62, 63, 64, 65]. A numerikus szimulációk egy részénél a pórusos közeget periodikus barázdálással közelítették, és a barázdáltság



hatására a mintázat alakjának megváltozását jósolták [62, 63]. Ez az eredmény sarkalt minket arra, hogy megvizsgáljuk a reakcióedény barázdáltságának hatását [66, 67].

Csoportunk 1999-ben kezdett el foglalkozni a konvektív instabilitás kísérleti kutatásával a tetratationation kloritionnal történő autokatalitikus oxidációs reakcióján keresztül [68]. Az alkalmazott reakció, amelyről Nagypál és munkatársai 1989-90-ben kimutatták, hogy kémiai frontot hoz létre [26, 69], könnyen kezelhető és jól reprodukálható mintázatot eredményezett. A reakció teljes mechanizmusát Horváth Attila és munkatársai határozták meg [70, 71] és megállapították, hogy egy lassú és egy gyors reakciólépésben játszódik le, valamint levezette a mechanizmus módosulását a kezdeti reaktáns arányt változtatva [72]. A reakció hidrogénionra nézve autokatalitikus, kis klorit felesleg esetén az alábbi bruttó reakcióval szemléltethető



bár a valóságban a klorit- és tetratationationok nem reagálnak ilyen módon egymással. A kezdeti sebességek alapján megállapított empirikus sebességi egyenlet

$$r = -\frac{1}{7} \frac{d[\text{ClO}_2^-]}{dt} = k_{CT} [\text{ClO}_2^-] [\text{S}_4\text{O}_6^{2-}] [\text{H}^+]^2, \quad (7)$$

amelyből kitűnik, hogy a hidrogénion részrendje kettő, vagyis a pozitív visszacsatolás erős. Ez a tulajdonság lehetővé tette, hogy diffúzív frontinstabilitás tanulmányozásához is jól használható legyen, valamint a hidrogénion gyors diffúziója miatt kémiai hullámokat is létre lehet vele hozni [73], és azokat pH érzékeny hidrogélekben lehet szemléltetni [74, 75]. Mindezek mellett a laterális instabilitás két- és háromdimenziós vizsgálatára is megfelelő volt [76, 77, 78]. A reakció során a termékképződés sűrűség növekedéssel jár, viszont a reakció exoterm, ezért a front közelében a hőmérséklet emelkedés lokális sűrűségcsökkenést eredményez. A körülmények megfelelő megválasztásával a klorit-tetratationát reakcióban mind az egyszerű, mind az összetett konvekció megfigyelhető.

Csoportunk kimutatta, hogy a nagyfrekvenciás módusok stabilizációját a diffúzió okozza [68, 55], nem a felületi feszültség, ahogy azt korábban hitték [12]. Vizsgálták továbbá a reakcióedény orientációjának hatását is, ahol megállapítást nyert, hogy a dő-

lésszöget a vízszinteshez képest növelve a konvekció mértéke csökken, ami a mintázat kialakulásakor jelentősen megváltoztatja a mintázatot [68]. Bánsági Tamás kutatásainak eredménye a pórusos testeken keresztüli áramlásra felírt Darcy-törvény érvényességi határainak kimutatása [55]. A reakcióedény vastagságának változtatása során megfigyelték, hogy a vastagság növelésével nő a front instabilitása [55], továbbá megállapították, hogy a Darcy-törvény csak 0,6 mm-es vastagságig írja le a mintázat kialakulást, a Navier-Stokes egyenlet viszont korlátok nélkül használható. A vastagság növelésével azonban egyre több hő fejlődik az exoterm reakcióval, és ez összetett konvekció megjelenéséhez vezet, ami a képződő frontalakot is befolyásolhatja, a felfelé haladó front nem sík alakú, hanem itt is megjelenik a cellás szerkezet [79]. A hőfejlődés a lefelé haladó frontok alakját is befolyásolta: a növekedési együtthatók a kis hullámszámú tartományban nagymértékben lecsökkentek [80], de ekkor még nem volt egyértelmű, hogy ezt a stabilizációt pusztán a hőhatás vagy az edény vastagságának növelésével a harmadik térbeli dimenzió hatásának felerősödése okozza. Ennek tisztázására termosztált méréseket végeztem [81]. A kutatások kiterjedtek az környezet hőelvonásának és az autokatalizátor-elvonás hatásának vizsgálatára is [55]. Tanulmányozták továbbá az egyszerű konvekció okozta mintázatképződés hosszú távú alakulását is, és keskeny edényekben időben állandó egycellás szerkezetek képződését figyelték meg [82]. Ezen szerkezetek mennyiségi leírása ekkor még nem történt meg, ezért munkám során olyan cellás szerkezetek kialakításával is foglalkoztam, amelyek mennyiségi jellemzésre alkalmasak voltak [61]. A csak tisztán sűrűségváltozás okozta konvektív instabilitás vizsgálata mellett megkezdődött a viszkozitásváltozás hatásának kutatása is [83].

A korábban említett elméleti számítások eredményei és a csoportban folyt kutatások által még nem tisztázott kérdések eredményezték, hogy a disszertációmban tárgyalt témakörök aktuálissá váltak. A továbbiakban a kérdéskör vizsgálatához használt eszközök és módszerek bemutatását követően a témában elért új tudományos eredmények bemutatását fogom megtenni.

### 3. Kísérleti rész

#### 3.1. A reaktánselegy összeállítása

A reaktánsoldat elkészítéséhez analitikai tisztaságú nátrium-hidroxidot, kongóvörös és brómfenolkék indikátort, kálium-tetracionátot (REANAL), és legalább 95 %-os tisztaságú nátrium-kloritot használtam az 1. táblázatban található összetétel-tartományban. Ez utóbbit 80 %-os tisztaságú vegyszer (ALDRICH) tisztításával és átkristályosításával állítottam elő. Ennek során kloritoldatot készítettem úgy, hogy 50 g nárium-kloritot feloldottam 200 cm<sup>3</sup> vízben. Ehhez telített bárium-klorid-oldatot adagoltam, hogy a karbonát szennyeződést bárium-karbonát csapadék formájában eltávolítsam. A kivált csapadékot centrifugálással ülepítettem. Ezt követően a Ba(II)-feleslegtől kevés telített nátrium-szulfát-oldat hozzáadásával szabadultam meg. Az így megtisztított kloritot só-jég keverékkel hűtött, kb. -8 °C hőmérsékletű négyszeres térfogatú 96 %-os etil-alkoholba csepegtetve kristályosítottam át. A kristályosítást kétszer ismételtam, és a kinyert klorit tisztaságát végül jodometriásan határoztam meg.

A kísérletek során mindvégig a  $[\text{NaClO}_2]_0/[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]_0 = 4$  koncentrációaránnal dolgoztam. A reaktánsoldatot a reakció idő előtti beindulásának elkerülése miatt nátrium-hidroxid-oldattal lúgosítottam, míg a front láthatóvá tételéhez indikátort is adtam a rendszerhez. Kezdetben kongóvörös indikátort használtam, melynek színe a lúgos reaktáns közegben piros, míg a savas termékelegyen kék. Mivel a kongóvörös indikátor erősen karcinogén, áttértem a brómfenolkék indikátor használatára, amely reaktáns közegben ibolya, termékelegyen sárga színű. Egyes kísérleteknél a reaktánsoldat ned-

1. táblázat. A reaktánselegy összetétele

$[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]_0/\text{mM}$	3,75 – 7,5
$[\text{NaClO}_2]_0/\text{mM}$	15,0 – 30,0
$[\text{NaOH}]_0/\text{mM}$	1,0 – 30,0
$[\text{Kongóvörös}]_0/\text{mM}$	1,4 – 5,7
$[\text{Brómfenolkék}]_0/\text{mM}$	$8 \cdot 10^{-2}$
$[\text{Nátrium-lauril-szulfát}]_0/\text{mM}$	$3,33 \cdot 10^{-3}$

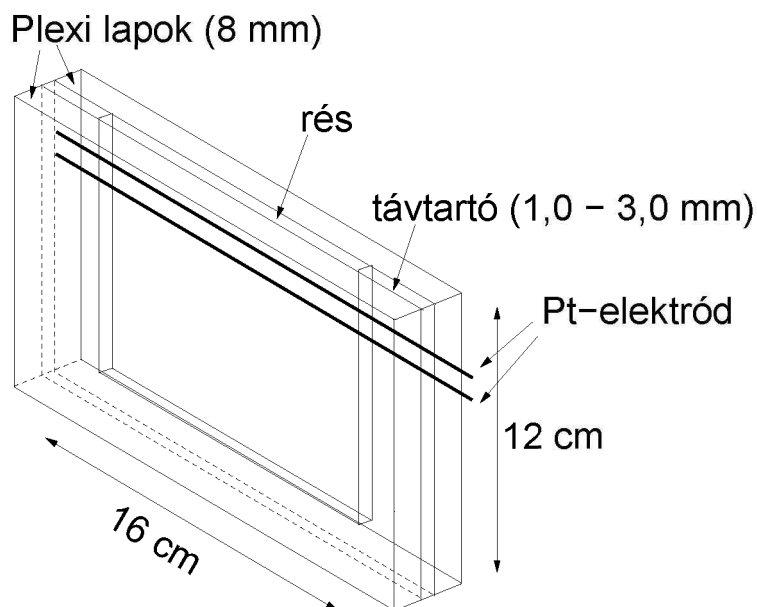
vesítése nem volt megfelelő, ezért ezeknél kis mennyiségű felületaktív anyagot (nátrium-lauril-szulfátot) is adtam az oldathoz, hogy az elegy jobban nedvesítse a reakcióedény falát.

A hőmérséklet-emelkedés okozta sűrűségváltozás miatt szükséges volt a reaktánsok és a termékek sűrűségének meghatározása, amit digitális sűrűségmérővel (AP Paar DMA 58) végeztem el. A sűrűségeket mind 3 °C-on, mind 25 °C-on megmértem  $10^{-5}$  g/cm<sup>3</sup>-es pontossággal.

A reaktánsok hőmérsékletének meghatározásához zománcozott vas-konstantán termoelemet használtam. A termoelemet 0–25 °C-os hőmérséklet-tartományban 1 °C-onként csapvíz segítségével bekalibráltam, majd a reaktánsok esetén mért feszültségértékekből a kalibrációs görbe alapján következtettem az elegyek hőmérsékletére.

### 3.2. Kísérleti berendezés

A kísérleteket ún. Hele-Shaw edényekben (4. ábra) hajtottam végre, ami két egymással párhuzamosan elhelyezett plexilapból és a közük elhelyezett változó szélességű távtartóból áll. A folyadék szivárgását elkerülendő a Plexi lapok és a távtartó közé vékony vazelinréteget helyeztem. Az így kialakított reakciótérbe buborékmentesen töl-

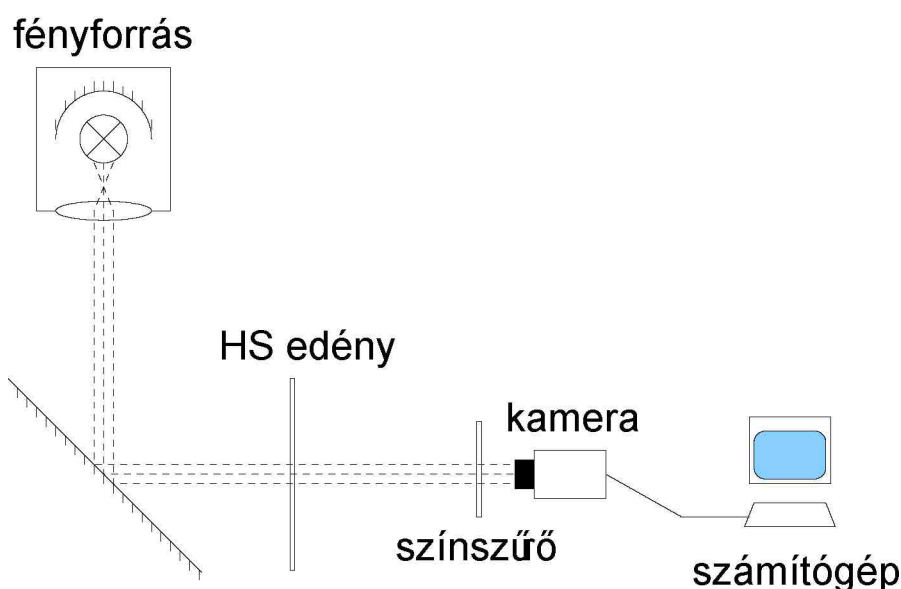


4. ábra. A reakcióedény sematikus rajza.

töttem be a reaktánskeletet, ami megfelelően vékony és széles folyadékréteget képzett. A reakciót 0,5–2 s-ig tartó elektrolízissal indítottam el azért, hogy kellően sík frontot generáljak. A Hele-Shaw edényben párhuzamosan elhelyezett platinadrótok közül az alsót anódként, a felsőt katódként csatlakoztattam a Power Supply 18135/18142 típusú tápegységhez. A 3–6 V feszültségkülönbség hatására az anódon hidroxóniumionok képződnek, ami beindítja a savkatalizált reakciót. A reakcióedényt minden kísérlet után szétszereltem és gondosan megtisztítottam izopropil-alkohollal és mosogatószerrel, majd desztillált vízzel leöblítettem és szőszmentes kendővel szárazra töröltem. A kísérleti elrendezésben (5. ábra) a Hele-Shaw edényt optikai padon rögzítettem, a front előrehaladását képfeldolgozó rendszerhez kapcsolt fekete-fehér CCD kamerával követtem. A jobb kiértékelhetőség érdekében a kamera és az edény közé színszűrőt helyeztem. A kongóvörös indikátornál olyan színszűrőt használtam, ami 540 nm-ig nem enged át, a brómfenolkéknél viszont olyat, melynek transzmittancia maximuma  $590 \pm 10$  nm-nél volt. A képeket számítógéppel rögzítettem 0,4–3 másodperces időközönként.

### 3.2.1. Síkfalú reakcióedény

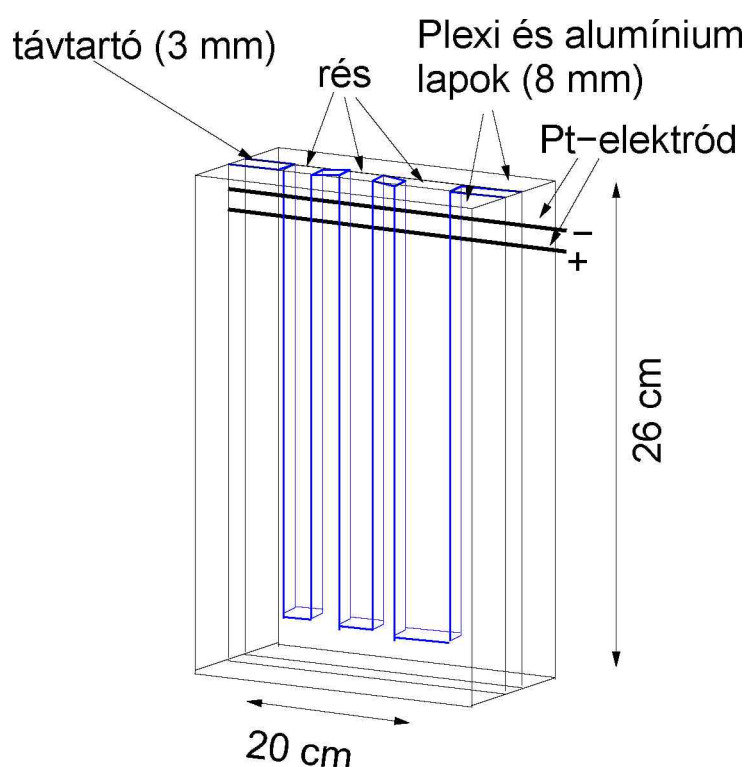
A hőmérséklet hatásának vizsgálatokor a 4. ábrán bemutatott Hele-Shaw edényt használtam. Ezeknél a kísérleteknél szükséges volt a rendszert 3 °C-ra hűteni, ezért a Hele-



5. ábra. A kísérleti elrendezés vázlatos rajza.

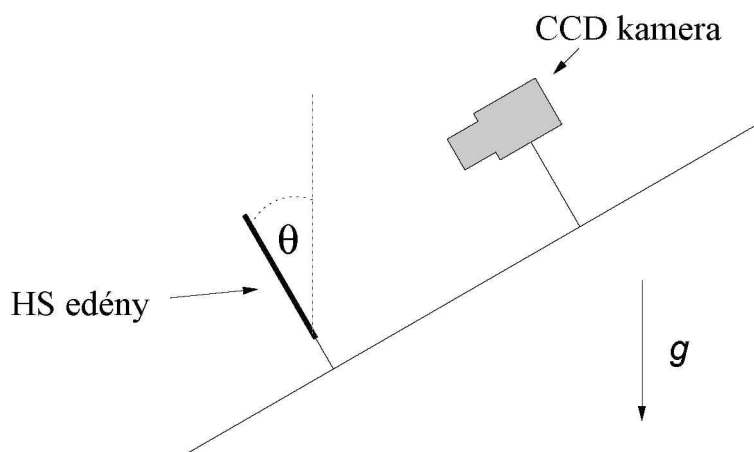
Shaw edényre Plexiből készült hűtőköpenyeket helyeztem, amelyekben hűthető-fűthető termosztáttal (Heto HMT 200) megfelelő hőmérsékletűre hűtött víz-etilénlikol elegy keringett. A reaktánsok betöltése és a hűtőköpenyek felhelyezése után tizenöt percet vártam, hogy beálljon a termikus egyensúly a hűtőközeg és a reaktánsanyag között, és a reakciót csak ezután iniciáltam. Mivel ilyen körülmények között gyakori probléma volt a reakció spontán beindulása, ezért a reaktánsokat külön-külön is előtermosztáltam öt percre jeges-vizes fürdőben. Az előtermosztált reaktánsokat azután összeöntöttem, a reakcióedénybe töltöttem, és így a hűtőköpenyes termosztálást öt percre redukáltam és a reakció spontán beindulását sikeresen elkerültem.

Az időben állandó mintázatok kialakulásának vizsgálatakor a kísérleteket hosszabb Hele-Shaw edényben végeztem el (6. ábra). A 6. ábrán látható, hogy ebben az esetben a Plexi lapok közé olyan távtartó kerül, amely három különböző szélességű rést alakít ki, így egyszerre három reakciófrontot tudtam követni. A rések 20 cm hosszúak és 3 mm vastagok voltak, szélességük pedig 1–4 cm között változott. A hőelvonás hatá-



6. ábra. Az időben állandó mintázatok kialakulásához használt Hele-Shaw edény sematikus rajza.



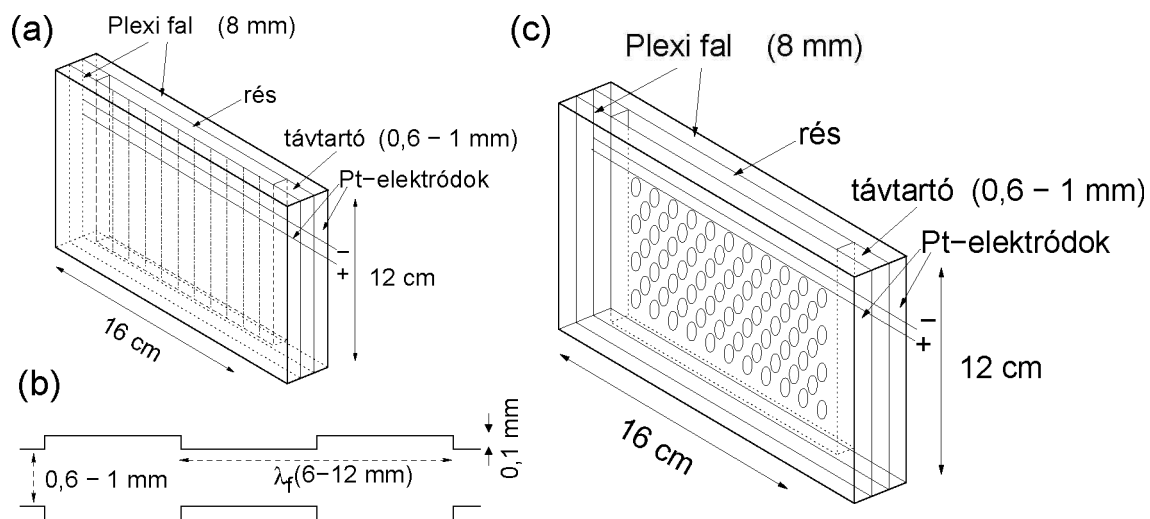


7. ábra. Az orientáció hatásának vizsgálatokor használt kísérleti elrendezés sematikus rajza.

sát úgy tanulmányoztam, hogy az egyik Plexi falat jó hővezető-képességű alumínium falra cseréltem. Vizsgáltam a konvekció mértékének hatását is, amit legegyszerűbben úgy lehet csökkenteni, hogy az edény dőlésszögét növeljük a függőleges irányhoz képest. Ebben az esetben a 7. ábrán látható elrendezést használtam és így a dőlésszöget  $\theta = 0\text{--}60^\circ$  ( $\cos \theta = 1,0 - 0,5$ ) között tudtam változtatni.

### 3.2.2. Periodikusan modulált résvastagságú reakcióedény

Kísérleteket végeztem olyan reakcióedényekben is, ahol a Plexi falakon belülről 0,1 mm mély bemélyedések voltak azonos távolságban (8.(b) ábra). A kísérletek egy részét csak a front terjedési irányával párhuzamosan barázdált reakcióedényben (8.(a) ábra), míg másik részét a front terjedési irányával párhuzamosan és merőlegesen egyaránt modulált edényben (8.(c) ábra) hajtottam végre. A front haladási irányára merőlegesen barázdált esetben a barázdák mérete 6 mm-ként 3 mm, illetve 12 mm-ként 6 mm széles volt. A mindkét irányban modulált edénynél a 8.(c) ábrán látható, hogy a bemélyedések kör alakúak voltak. A kör alakú bemélyedéseket az indokolja, hogy számomra a négyzet alakú bemélyedések nem lettek voltak megfelelőek, mert az éles csúcsok befolyásolták volna a kialakuló mintázatot, könnyebben adszorbeálódhattak volna szennyeződések a sarkokban. A körök átmérője megegyezett a csak egy irányban barázdált edény esetén használt barázdák méretével.



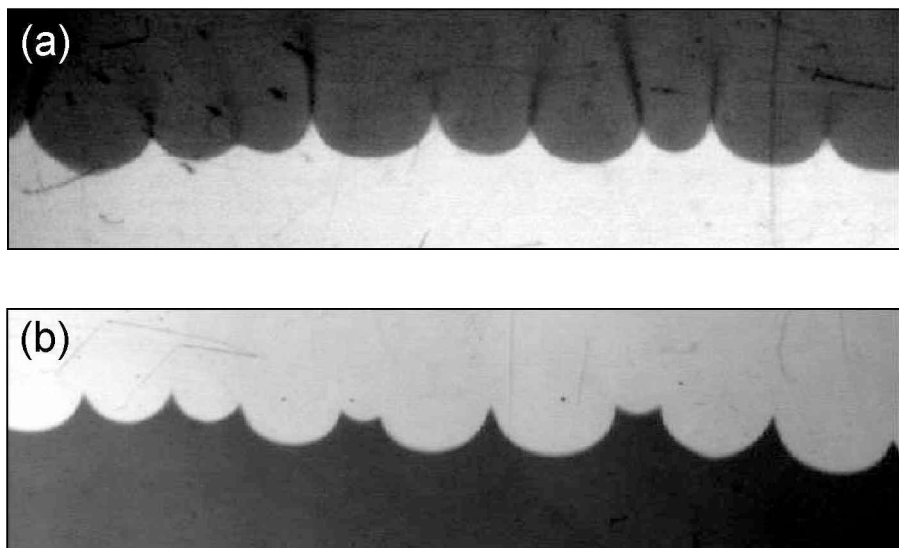
8. ábra. Egy irányban periodikusan barázdált Hele-Shaw edény sematikus rajza (a), és annak felülnézeti képe (b). A két irányban modulált rétegvastagságú Hele-Shaw edény rajza (c).

## 4. Kiértékelési módszerek

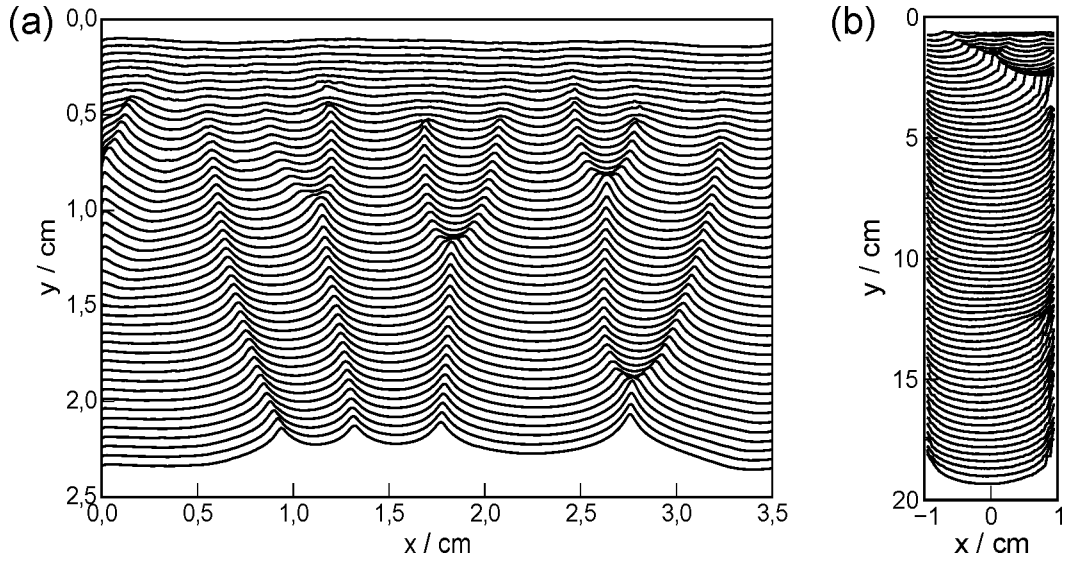
### 4.1. A frontprofil meghatározása

A fekete-fehér kamerával rögzített jeleket MVdelta kártyával digitalizáltam, ami a fehér színhez 255-öt, a feketéhez 0-t rendel. Kongóvrös indikátor esetén a reaktáns a világosabb, nagyobb fényintenzitású és a termék a sötétebb, kisebb intenzitású (lásd 9.(a) ábra), míg brómfenolkék indikátornál ez pont fordítva van (9.(b) ábra).

Az így kapott szürkeségi értékek változását vizsgálva a front terjedési irányában, és azokat képpont szerint deriválva, a kapott görbék szélső értékei megadják a front adott időpontbeli helyzetét. Ha ezt a műveletet minden egyes adott időközönként rögzített képen végrehajtjuk és a kapott adatokat egymás után ábrázoljuk, akkor a 10.(a) ábrán látható módon leképezhetjük a mintázat időbeli változását. Mivel a frontprofilokat képpontokban rögzítettem, ezért kalibráció segítségével a képpontban megkapott profilokat át kell konvertálnom a valós távolságra. Az időben állandó mintázatok vizsgálatához használt frontpozíciókat minden esetben eltoltam az  $x$ -tengely irányába úgy, hogy az edény szélességének a fele az  $x = 0$  egyeneshez essen, ahogy ez látható a 10.(b) ábrán.



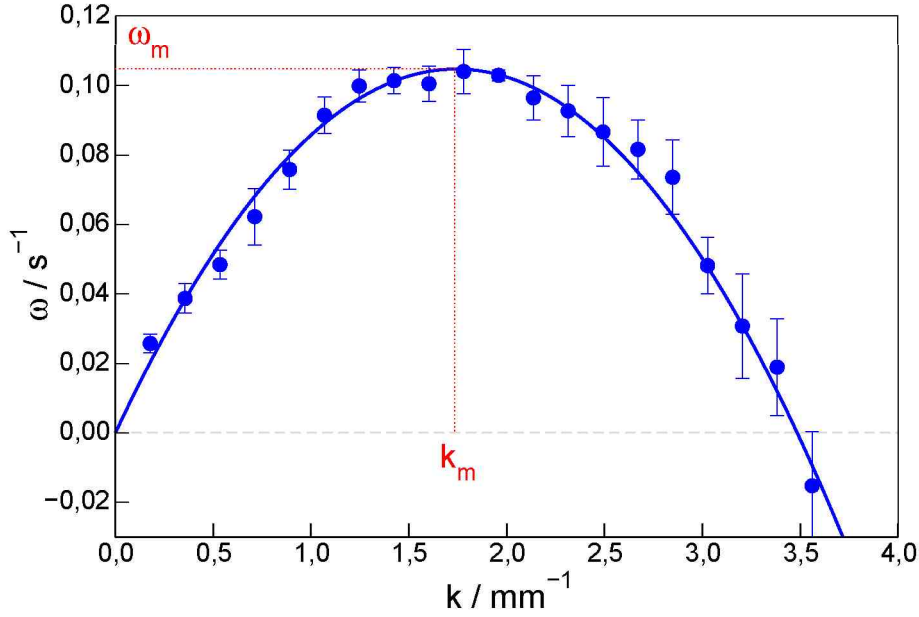
9. ábra. Kísérleti képek a mintázatról kongóvrös indikátor (a) és brómfenolkék indikátor esetén (b).



10. ábra. A mintázat időbeli változása frontpozíciókkal megjelenítve.

#### 4.2. A diszperziós görbe meghatározása

Az adott időközönként rögzített képek előbbi módon meghatározott, a 10.(a) ábrán bemutatott frontpozícióinak mindegyikén gyors Fourier-transzformációt (FFT) hajtottam végre, így a frontalakot különböző hullámhosszúságú komponensekre bontottam. A transzformációs ablak érlátásának csökkentését Hann-ablak használatával végeztem. Ha az adott komponens Fourier-amplitúdójának logaritmusát ábrázoltam az idő függvényében, és a görbe kezdeti egyenes szakaszára egyenes illesztettem, akkor a meredekség megadta az adott komponenshez tartozó növekedési együtthatót ( $\omega$ ). A növekedési együttható meghatározza a komponens hozzájárulását a mintázat kialakulásához. Az  $n$ -edik módus  $k$  hullámszámát a  $k = 2\pi n/L$  képlettel számítottuk, ahol  $L$  a transzformáció tartománya, esetemben a rögzített képek szélessége. Hat kísérlet növekedési együtthatóit átlagoltam és ábrázoltam a hullámszám függvényében, majd bizonyos esetekben a pontokra parabolát illesztve állítottam elő a 11. ábrán látható diszperziós görbét. A diszperziós görbének két jellegzetes pontja van: a maximális növekedési együttható ( $\omega_m$ ) és a hozzá tartozó hullámszám ( $k_m$ ), amelyek a leginstabilabb komponens növekedési együtthatóját és hullámszámát adják meg. Ha egy diszperziós görbe csak negatív növekedési együtthatójú pontokból áll, akkor a front stabil, míg ha a görbének pozitív pontjai is vannak, akkor az a síkfront stabilitásvesztését, vagyis a cellás



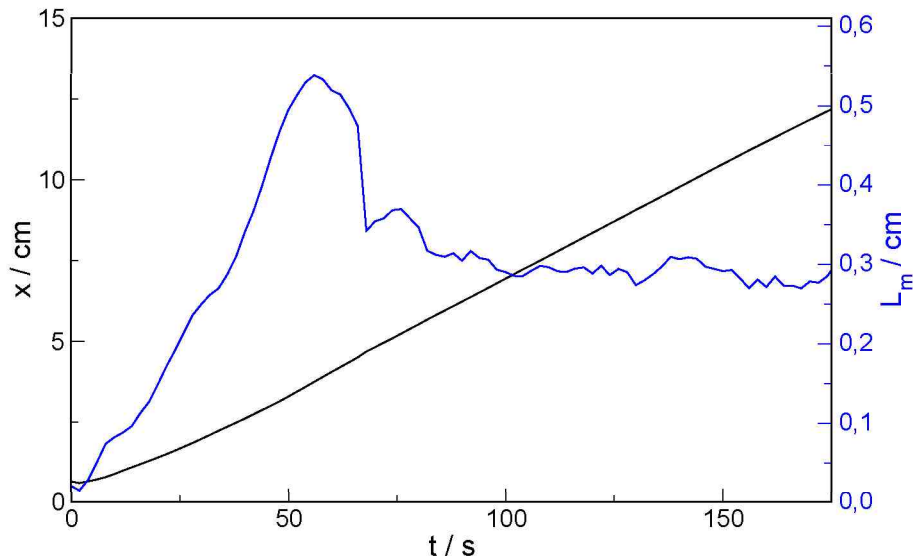
11. ábra. Az általános diszperziós görbe, a görbe jellegzetes pontjaival.

szerkezet kialakulását jelzi. Megfigyelhető a 11. ábrán, hogy a nagyobb hullámszámú módusok szórása egyre növekszik, mivel a hullámszám növekedésével a hullámhossz egyre rövidül, egyre kevesebb képpont hosszúságú, így az amplitúdók egyre bizonytalanabbul határozhatók meg. A diszperziós görbe készítése során ezért elsősorban a középső, maximumhoz közel eső pontokra illesztjük a parabolát.

### 4.3. A keveredési hossz és az átlagos frontalak meghatározása

A mintázat hosszú távú változásának mennyiségi leírására a keveredési hossz ( $L_m$ ) értéket használtam. Korábban ezt az értéket a legelőrehaladottabb és a leglemaradottabb pontok közti távolságként definiáltuk, azonban ekkor a frontot csak két pontból jellemeztük. Az új definíció, vagyis az átlagos frontalaktól való átlagos eltérés, ennél pontosabb leírást biztosít, mivel a front összes pontját figyelembe veszi. A keveredési hossz megadásához először meghatároztam az átlagos frontpozíciót, vagyis az adott időponthoz tartozó pozíciók átlagát, ennek időbeli változása látható a 12. ábrán fekete vonallal. A keveredési hosszt, vagyis az átlagos frontpozíció szórásának időbeli változását a 12. ábra kék vonala jelöli.

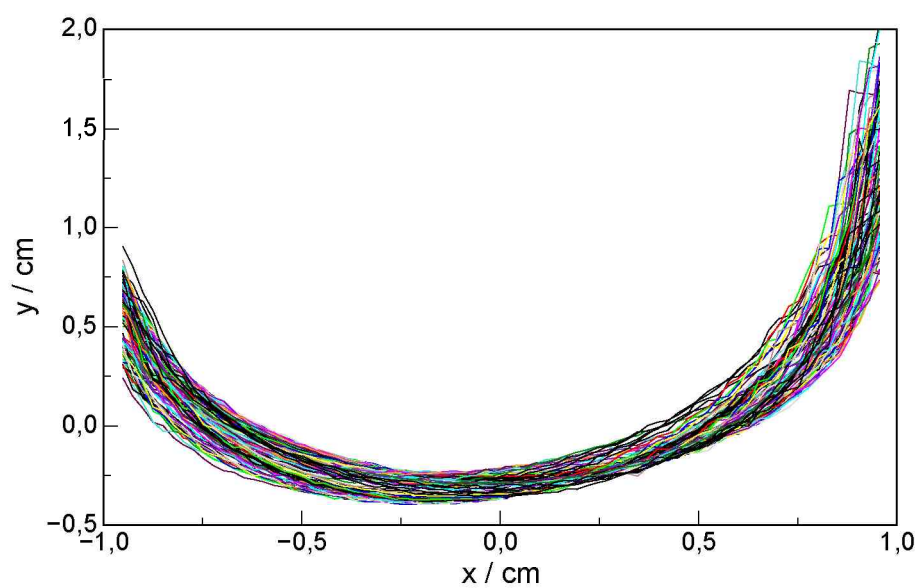
Az időben állandó szerkezeteknél azt tapasztaltam, hogy a keveredési hossz kez-



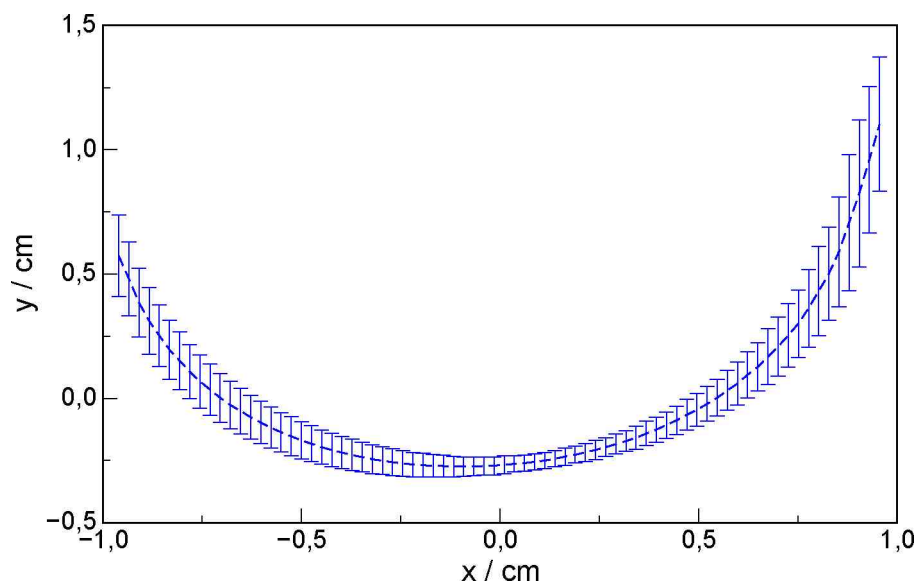
12. ábra. Az átlagos frontpozíció (fekete) és a keveredési hossz (kék) változása az idő függvényében.

detben rohamosan nő, majd adott intervallumban (jelen esetben 85–180 másodpercig) állandósul, ami a stabil alakzat kialakulását jelzi. A továbbiakban csak ebben a tartományban vizsgáltam a frontalakokat. A keveredési hossz meghatározása mellett az időben állandó mintázat átlagos frontalakját is meghatároztam. Ehhez először az átlagos frontpozíciót kivontam minden egyes frontpozícióból, így kiküszöböltem a front időbeli előrehaladását, és a frontalak átlagos helyét minden esetben az  $y = 0$  cm koordináta-hoz toltam, így a 13. ábrán látható görbéket kaptam. Ezt követően az alakok a front haladási irányára merőleges pontjait idő szerint átlagoltam és szórásukat is számoltam, amelyet ábrázolva a 14. ábrán látható átlagos frontalakhoz jutunk. Minden esetben meghatároztam a keveredési hossz értékeinek átlagát és szórását is.





13. ábra. Az időben állandó mintázat frontpozíciói az időbeli előrehaladás kiküszöbölése után.



14. ábra. Az időben állandó mintázatra jellemző átlagos frontalak,  $L_m = 0,33 \pm 0,07$  cm.

#### 4.4. Autokorreláció meghatározása

A térben periodikus mintázatok periodicitásának mennyiségi jellemzésére az autokorrelációs függvényt vezettük be, mely az alábbi egyenlet szerint definiálható

$$R_x = R_{j \cdot h} = \frac{\sum_{i=1}^{N-j} (y_i - \bar{y})(y_{i+j} - \bar{y})}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}, \quad (8)$$

ahol  $N$  a front szélességét,  $h$  a két pont közötti távolságot,  $y_i$  az  $i$ -edik pontban a front helyzetét,  $\bar{y}$  pedig az átlagos fronthelyzetet jelöli. Ha ábrázoljuk az autokorrelációs függvény korrelációs értékét ( $R_x$ ) az  $x$  koordináta függvényében, akkor a lokális maximumok  $x$  értékeiből megállapítható, hogy a mintázat milyen  $x$  értékenként periodikus, vagyis a periodicitás hullámhosszát adja meg.

## 5. Eredmények

Kísérleti munkám során azt vizsgáltam, hogy a reakcióedény paramétereinek változtatása milyen hatással van a közegmozgás okozta mintázatképződésre. A kísérleteket úgy terveztem meg, hogy a mintázat kialakításában csak a sűrűségváltozás befolyásolja konvekció. A kísérleteket a klorit-tetrationát autokatalitikus reakcióban hajtottam végre, ami frontszerűen terjed tova, éles határvonallal megjelenítve a mintázatot, így az könnyen követhető, valamint állandó sűrűségkülönbséget generál a front két oldalán. Ebben a reakcióban a termékelegy sűrűsége nagyobb, mint a reaktánskelegy sűrűsége, így a rendszerben az izoterm sűrűségkülönbség pozitív. A reakció erősen exoterm, ezért a front közelében a hőfelszabadulás miatti sűrűségváltozás negatív. Egyszerű konvekció esetén az összetételváltozásból eredő sűrűségváltozás a domináns, ekkor a felfelé haladó frontok stabilak maradnak, míg a lefelé haladó frontok esetén előrehaladó és lemaradó szegmensekkel és jól definiálható hullámhosszakkal bíró cellás szerkezet alakul ki. Összetett konvekciónál a frontmenti hőmérséklet-növekedés okozta sűrűségcsökkenés is jelentős mértékben befolyásolja a mintázatot. A vizsgálati körülmények megválasztásától függően mind az egyszerű, mind az összetett konvekció jelensége megfigyelhető volt. Az egyes alfejezetek elején tárgyalom, hogy az adott kísérletsorozatnál melyik jelenség a meghatározó. A kísérleteket az egyszerűbbtől a bonyolultabb felé haladva először homogén közegben, síkfalú reakcióedényekben hajtottam végre, majd a reakcióedény falainak periodikus modulálásával periodikusan változó résvastagságú közegben. Az edény geometriai paramétereinek megfelelő modulálása az első lépés a porózus közegben fellépő közegmozgás hatásának vizsgálatában.

### 5.1. Síkfalú Hele-Shaw edényekben végzett kísérletek

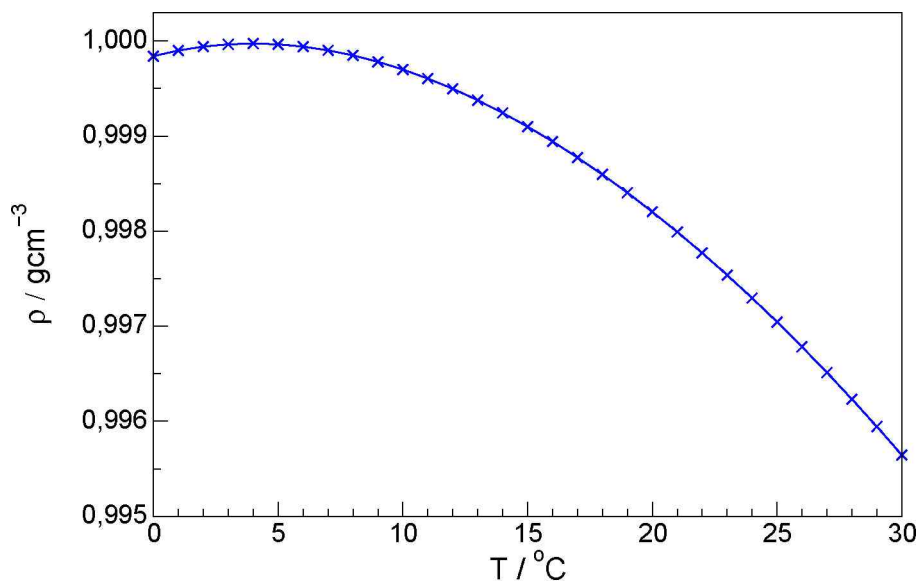
Ebben a fejezetben az általam vizsgált legegyszerűbb rendszerben, a síkfalú Hele-Shaw edényben végrehajtott kísérletek eredményei kerülnek tárgyalásra. Ezen kísérleteknél azt tanulmányoztam, hogy a reakció során fejlődő hő hogyan befolyásolja a mintázatképződést, valamint hogy időben állandó mintázatok kialakulásakor az edényszélesség változása milyen mértékben módosítja a mintázatot leíró mennyiségi jellemzőket.

### 5.1.1. A hőmérséklet-emelkedés hatása a mintázatképződésre

Korábbi kísérleti vizsgálatok során azt tapasztalták, hogy azoknál a reaktánsoknál, ahol a kémiai összetétel változásából adódó sűrűségkülönbség nagy a mintázat kezdeti viselkedését leíró diszperziós görbék alakja megváltozik [80, 79]: felfelé haladó frontok esetén a kis hullámszámú módusok destabilizálódnak, míg lefelé haladó frontoknál ugyanott csökken az egyes módusok növekedési együtthatójának értéke, sőt némelyik negatívvá is válik. Feltételezték, hogy a lefelé haladó frontoknál tapasztalt stabilizáció az erősen exoterm reakció során fellépő hőfejlődés eredménye. A frontmenti hőfejlődés lokális sűrűségcsökkenést okoz, ami a mintázatképződésben is jelentős változást eredményez, vagyis az összetett konvekció esete áll fenn. Azonban azt is figyelembe kell venni, hogy a rétegvastagság növelésével a harmadik térbeli dimenzió hatása is jelentőssé válhat, így szükségessé vált a kísérleteket olyan körülmények között is elvégezni, amikor stabilizáló hatás egyértelműen csak a hőhatásnak tulajdonítható. Ennek érdekében a reakcióedény vastagságát 1 mm-re csökkentettem, ilyen körülmények között a harmadik térbeli dimenzió hatása elhanyagolható. Továbbá ha megfontoljuk, hogy a reakcióban az eredő sűrűségváltozás a kémiai összetétel változásából és a hőmérséklet-növekedés okozta sűrűségváltozásból adódik, és a hőmérséklet-növekedés okozta sűrűségváltozást kiküszöbölve nem tapasztalunk a stabilizációt, akkor egyértelműen kijelenthetjük, hogy a stabilizációt a hőhatás okozza.

A hőmérséklet-növekedés okozta sűrűségváltozás kiküszöbölésének érdekében a reaktáns oldatot 3 °C-ra termosztáltam azért, mert ha tekintjük a víz sűrűségének hőmérséklet-függését (lásd. 15. ábra), akkor láthatjuk, hogy a görbének 4 °C-nál maximuma van. A maximum környékén tehát a víz sűrűsége függetlennek tekinthető a hőmérséklettől és mivel híg vizes oldatokkal dolgoztam ez az összefüggés érvényes az alkalmazott rendszerre is. A reakció során a hőmérséklet-emelkedés kb. 1–2 °C, ezért a rendszert 3 °C-ra termosztálva a reakció lejátékozódása után is még mindig a görbe maximumának környékén leszünk, tehát a hőmérséklet-növekedés okozta sűrűségváltozás elhanyagolható a kémiai összetétel változásból adódó sűrűségváltozáshoz képest.

A kísérleti munka során három kiindulási koncentrációval dolgoztam, melyeket a 2. táblázat mutat. A mintázatképződést vizuálisan követve nem tapasztaltam jelentős eltérést a mintázat alakjában az azonos összetételű, de különböző hőmérsékleteken

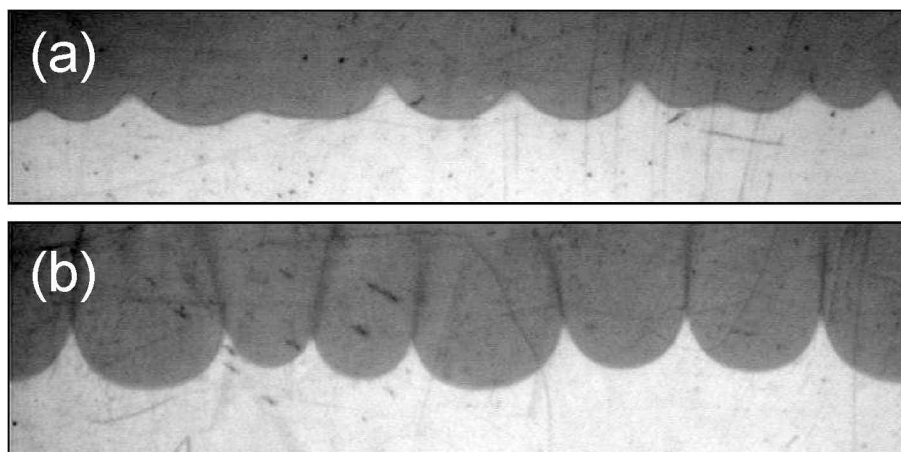


15. ábra. A víz sűrűségek változása a hőmérséklettel [84].

elvégzett kísérleteknél, csak a reakció sebessége csökkent némileg a hűtött kísérletek esetén. A koncentrációt változtatva azonban változik a mintázat, melyet a 16. ábra is szemléltet, ahol a 3 °C-on végrehajtott kísérletek képei láthatók a 2. táblázat **a** és **c** oszlopában feltüntetett összetételek esetén. Lefelé haladó reakciófrontoknál a kezdeti sík határfelület stabilitását veszti és cellás szerkezet alakul ki. A kép kb. 3,5 cm-es szélességet mutat, amibe átlagosan 7–8 darab cella fér. A  $[K_2S_4O_6]_0 = 5$  mM-os összetételt használva kis amplitúdójú nagyjából szimmetrikus cellák alakultak ki (lásd 16.(a) ábrát). Ha növeljük a kiindulási koncentrációt a cellák átlagos hullámhossza nem változik szignifikánsan, míg amplitúdója nő (16.(b) ábra), hiszen a koncentráció növelésével nagyobb sűrűségkülönbség alakul ki a reaktánsok és a termékek között, ami a konvekció mértékének növekedését eredményezi.

2. táblázat. A reaktánskegység összetétele

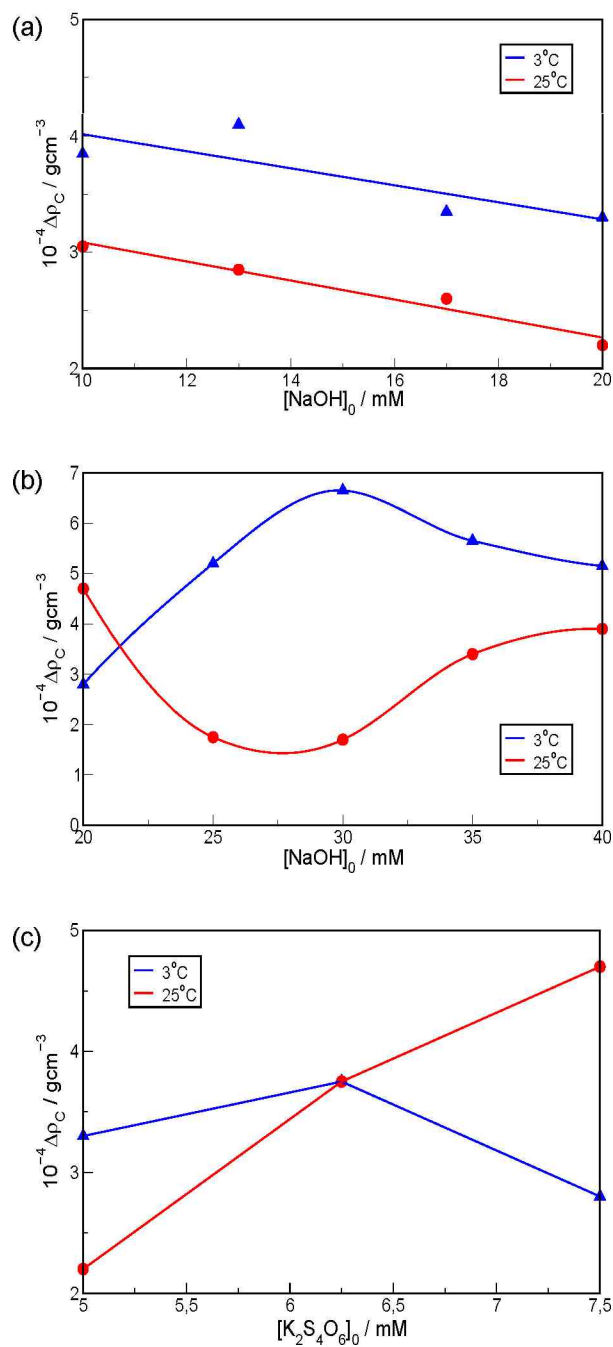
	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>
$[K_2S_4O_6]_0/\text{mM}$	5	6,25	7,5
$[NaClO_2]_0/\text{mM}$	20	25	30
$[NaOH]_0/\text{mM}$	13	20	30
$[Kongóvíz]_0/\text{mM}$	2,9	2,9	2,9



16. ábra. A 3 °C-on végrehajtott kísérletek képei  $t = 52$  s időpontban. A résvastagság 1 mm,  $[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]_0 = 5$  mM,  $[\text{NaClO}_2]_0 = 20$  mM és  $[\text{NaOH}]_0 = 13$  mM (a), valamint  $[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]_0 = 7,5$  mM,  $[\text{NaClO}_2]_0 = 30$  mM és  $[\text{NaOH}]_0 = 30$  m (b). A sötétebb rész a termékeket, a világosabb a reaktánsokat jelöli.

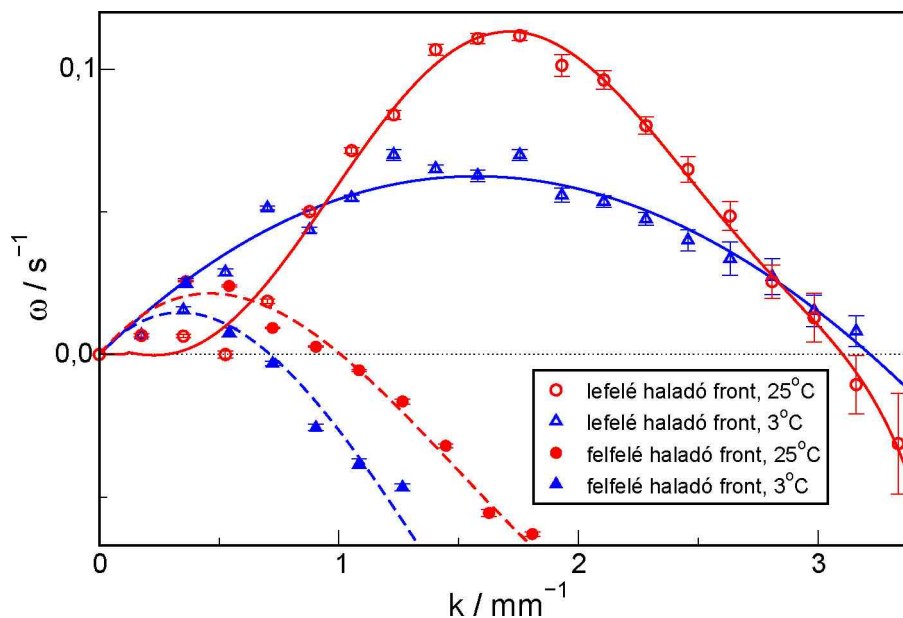
Ahhoz hogy pontos képet kapjak arról, hogy hogyan változnak a sűrűségek a reakció során automata sűrűségmérővel meghatároztam az egyes összetételek sűrűségkülönbségeit 3 °C-on és 25 °C-on egyaránt. A termékek sűrűsége mindkét hőmérsékleten nagyobb volt, mint a reaktánsok sűrűsége, tehát az izoterm sűrűségkülönbség pozitív. A 17.(a) ábrán látható, hogy kis reaktánskoncentrációnál 3 °C-on és 25 °C-on egyaránt lineárisan csökken a sűrűségkülönbség a hidroxidion koncentráció növelésével, és minden esetben a 3 °C-on mért sűrűségkülönbségek a nagyobbak. Ha növeltem a reaktánsok koncentrációját, azt tapasztaltam, hogy ez a lineáris változás megszűnik (lásd 17.(b) ábrát). Kis hidroxidion koncentráció esetén a 3 °C-os mérés sűrűségkülönbsége a kisebb, majd a hidroxidion koncentrációt növelve ismét a 3 °C-on mért értékek lesznek a nagyobbak. Mindezekből arra következtettem, hogy kell lennie egy olyan összetételnek, ahol a 3 °C-on és a 25 °C-on mért sűrűségkülönbségek megegyeznek, ezért készítettem egy olyan grafikont, ahol olyan összetételekhez tartozó sűrűségkülönbségeket ábrázoltam, amelyeknél a hidroxidion koncentráció azonos (lásd 17.(c) ábrát). A görbe alapján megállapítottam, hogy a  $[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]_0 = 6,25$  mM koncentrációjú rendszerrel fennáll ez az azonosság. Ez az reaktáns koncentráció a kísérletek kivitelezésére is megfelelő volt, ezért a továbbiakban ezt az összetételt használtam a kísérletek mennyiségi jellemzésekor.





17. ábra. A sűrűségkülönbségek a nátrium-hidroxid kezdeti koncentrációjának függvényében 3 °C-on (kék) és 25 °C-on (piros),  $[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]_0 = 5 \text{ mM}$ ,  $[\text{NaClO}_2]_0 = 20 \text{ mM}$  (a), és  $[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]_0 = 7,5 \text{ mM}$ ,  $[\text{NaClO}_2]_0 = 30 \text{ mM}$  (b). A sűrűség változása ugyanazon nátrium-hidroxid kezdeti koncentráció esetén a reaktánskoncentrációt változtatva (c).

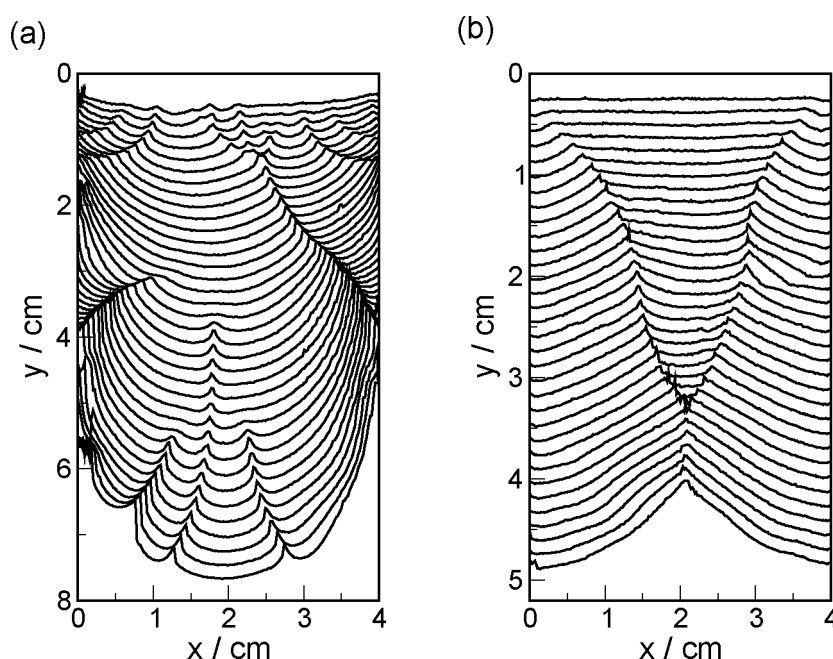
A 18. ábra a mintázat kezdeti változását mennyiségileg leíró diszperziós görbét mutatja a kiválasztott összetételnél. A szobahőmérsékleten mért felfelé haladó fronthoz tartozó piros szaggatott görbénél megfigyelhető, hogy az első négy pont áttolódik az instabil tartományba. Ennek a fordítottja játszódik le a felülről lefelé haladó front esetén (piros folytonos görbe), amikor a pozitív növekedési együtthatókkal jellemezhető görbe első négy kis hullámszámú módusa eltolódik a stabil tartomány felé. A görbe maximuma  $k_m = 1,8 \text{ mm}^{-1}$  hullámszámnál van, amiből  $\lambda_m = 2\pi/k_m$  egyenlet segítségével meghatározható a leginstabilabb módus hullámhossza, ebben az esetben  $\lambda_m = 3,5 \text{ mm}$ . A kísérletek során végig 1 mm-es résvastagságot használtam (a harmadik térbeli dimenzió hatása elhanyagolható), tehát a fellépő stabilizáció egyértelműen csak a hőhatás következménye. Ha megfigyeljük a 3 °C-ra termosztált lefelé haladó front kísérleti adatait, akkor jól látható, hogy a kis hullámszámú módusok is pozitív növekedési együtthatóval bírnak, tehát itt nem jelentkezik a stabilizáló hatás, valamint a pontokra parabola illeszthető (kék folytonos görbe). Ha a 3 °C-on felfelé haladó fronthoz tartozó kék szaggatott görbét tekintjük, akkor azt állapíthatjuk meg, hogy bár még mindig van olyan komponens, ami pozitív növekedési együtthatóval jellemezhető,



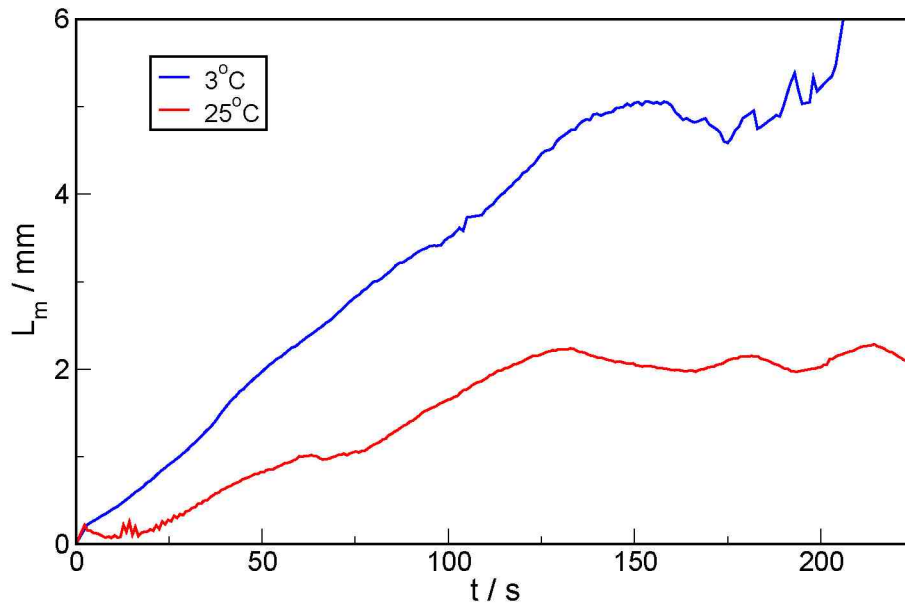
18. ábra. Diszperziós görbék 3 °C-on és szobahőmérsékleten felfelé és lefelé haladó frontok esetén,  $[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]_0 = 6,25 \text{ mM}$ ,  $[\text{NaClO}_2]_0 = 25 \text{ mM}$  és  $[\text{NaOH}]_0 = 20 \text{ mM}$  összetételnél.

a görbe mégis közelebb van a stabil tartományhoz. Összességében kijelenthetjük, hogy a kis hullámszámú módusoknál fellépő stabilizációt a hőmérséklet-emelkedés stabilizáló hatása eredményezi.

A mintázat nemcsak kezdeti, hanem időben előrehaladott viselkedését is tanulmányoztam, mivel korábbi kísérleti vizsgálatok során azt tapasztalták, hogy kialakulhatnak időben állandó mintázatok [82]. Ennek feltétele, hogy a rétegvastagság megfelelően kicsi legyen és az edény szélessége se haladja meg a 2–2,5 cm-t. Szélesebb edényekben csak akkor lehetséges stabil, időben állandó mintázatot kialakítani, ha a koncentrációt és a rétegvastagságot növeljük, mivel ezek növelésével nő a reakció során fejlődő hő, ami stabilizálja a mintázatot. A kísérleteket 3 mm vastag reakcióedényekben és  $[K_2S_4O_6]_0 = 7,5$  mM,  $[NaClO_2]_0 = 30$  mM és  $[NaOH]_0 = 10$  mM összetételnél végeztem. Az időben állandó szerkezetet a 19.(b) ábrán kialakult két félcella szemlélteti. Ilyen folyadékvastagság mellett azonban nemcsak a hőfejlődés lesz nagyobb, hanem a fejlődő hő diszzipációja is jelentőssé válik. Szükséges tehát a két hatás különválasztása, ezért itt is elvégeztem a termosztált mérést. A 3 °C-ra termosztált reakciónál a 19.(a) ábrán



19. ábra. Frontprofilok időbeli változása 4 cm széles 3 mm vastag Hele-Shaw edény esetén 3 °C-on (a) és 25 °C-on (b). A pozíciók 3 °C-on 5 másodpercenként, szobahőmérsékleten 4 másodpercenként követik egymást.



20. ábra. A keveredési hossz változása az idővel szobahőmérsékleten (piros) és 3 °C-on (kék).

látható merőben eltérő mintázatot kaptam. Nem alakul ki időben állandó alakzat, a cellák az idő előrehaladtával egyesülnek, majd ismét felhasadnak, melyet a 20. ábra is tükröz, ahol a keveredési hossz időbeli változását tüntettem fel. A 3 °C-ra termosztált kísérlet (lásd a kék görbét) keveredési hossz értéke növekvő tendenciát mutat, nem vesz fel egy állandó értéket, sohasem alakul ki egy időben állandó alakzat. A keveredési hossz, ami a szobahőmérsékleten végzett kísérlethez tartozik (piros görbe), kb. 130 másodpercig nő, majd állandósul  $L_m = 2,09 \pm 0,09$  mm értéken.

A kapott kísérleti eredményekből tisztán látszik, hogy a harmadik térbeli dimenzió hatása nem számottevő a stabil egycellás szerkezet kialakulásánál széles Hele-Shaw edényben. A reakció során fejlődő hó szétoszlása a folyadékba és elvonása az edény falán keresztül viszont kulcs fontosságú szerepet játszik a mintázat kialakításában.

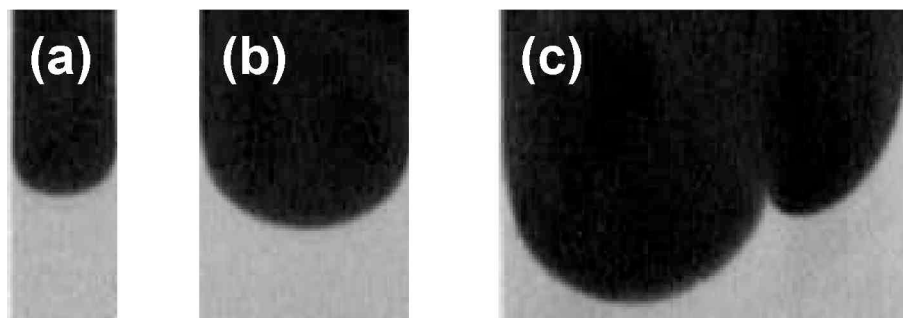
### 5.1.2. Időben állandó mintázatok mennyiségi leírása

Mint már korábban említettem kialakulhatnak időben állandó cellás szerkezetek 1 mm-es edényvastagság esetén 2–2,5 cm-es edényszélességig [82], azonban ezen időben állandó cellák mennyiségi leírásra nem történt meg korábban. Így olyan kísérleti körülmények mellett ismételttem meg ezeket a kísérleteket, hogy a kialakuló szerkezetek mennyiségi leírásra jól használhatók legyenek. Ehhez az edény vastagságát 3 mm-re növeltem, mert ekkor a reakció során fejlődő hő lassabban adódik át a környezetnek, tehát jobban stabilizálja a mintázatot. Ilyen körülmények között az időben állandó cellák hamar kialakultak, a cellák szimmetrikusabbak voltak és nagyobb amplitúdóval rendelkeztek, azonban az ilyen körülmények között fejlődő hő sem volt elég 2,5 cm-esnél szélesebb és 20 cm hosszú edényekben a stabil mintázat kialakításához.

Az időben állandó mintázatok mennyiségi jellemzése során háromféle kiindulási koncentrációt használtam, amelyeket a 3. táblázat foglal össze. A frontpozíciók időbeli alakulását a 10.(b) ábra mutatja egy 2 cm széles edénynél. A frontindítást követően a lefelé haladó reakciófrontoknak megfelelően elkezdődik a cellás szerkezet kialakulása. Ilyen edényszélesség mellett kb. 4–5 cella tud kialakulni csakúgy, mint egy normál szélességű edény hasonló szélességű szakaszán. Rövid idő elteltével a cellák egyesülnek és kialakul az időben állandó egycellás szerkezet. A fal közelében lehetnek kisebb felhasadások, de azok hamar elhalnak. A 21. ábra egy kísérlet képét mutatja különböző edényszélességeknél, 180 másodperccel a front indítását követően 4 cm széles edény esetén (21.(c) ábra) még nincs egycellás szerkezet, azonban mind 1 cm (21.(a) ábra), mind 2 cm (21.(b) ábra) széles edényben már kialakult az időben állandó mintázat. A stabilizálódáshoz szükséges idő meghatározásához a keveredési hossz időbeli

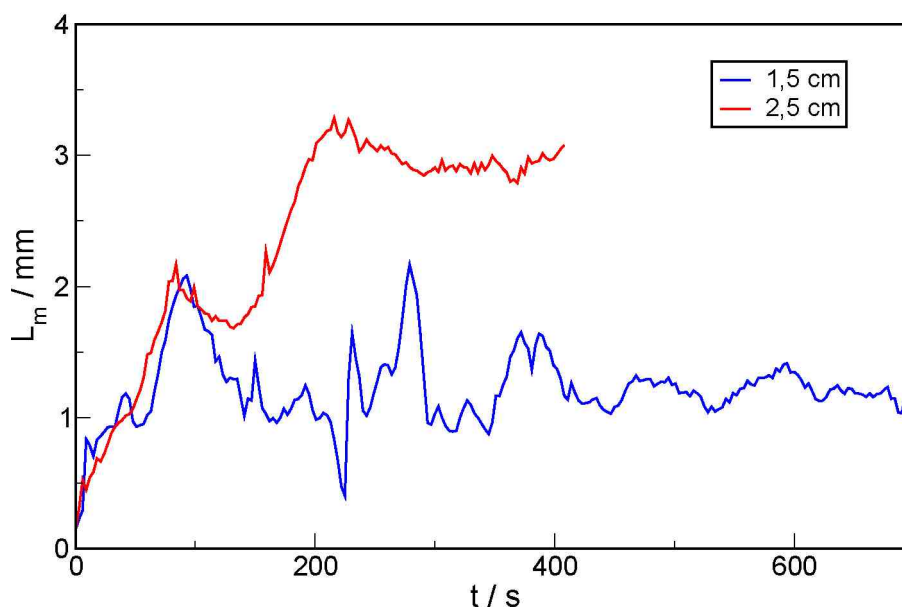
3. táblázat. A reaktánsanyag összetétele

	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>
$[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]_0/\text{mM}$	5	6,25	7,5
$[\text{NaClO}_2]_0/\text{mM}$	20	25	30
$[\text{NaOH}]_0/\text{mM}$	5	7	3
$[\text{Kongóvörös}]_0/\text{mM}$	1,4	1,4	1,4



21. ábra. Kísérletek képei a kialakuló mintázatról  $t = 180$  s-mal a frontindítást követően,  $[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]_0 = 5$  mM koncentráció esetén. A reakcióedény szélessége 1 cm (a), 2 cm (b) és 4 cm (c) volt. A sötétebb rész a termékeket, a világosabb a reaktánsokat jelöli.

változását követtük, melyet a 22. ábra is szemléltet két edényszélesség esetén. A keveredési hossz, ami a 1,5 cm szélességű edényhez tartozik (kék görbe), hamarabb kb. 150 másodperc után állandósul ( $L_m = 1,22 \pm 0,03$  mm). A 2,5 cm széles edényhez tartozó keveredési hossz (piros görbe) ezzel szemben csak 300 másodperc után éri el a  $L_m = 2,94 \pm 0,02$  mm-es állandó értéket. Ebből kiindulva jogosan feltételezhető, hogy valószínűleg 3 és 4 cm-es edényszélességnél is csak az edény volt túl rövid az időben állandó mintázat kialakulásához. A stabil szerkezet mindig a legkeskenyebb edényben



22. ábra. A keveredési hossz ( $L_m$ ) változása az idővel (kék) 1,5 cm-es és (piros) 2,5 cm-es edényszélességnél.



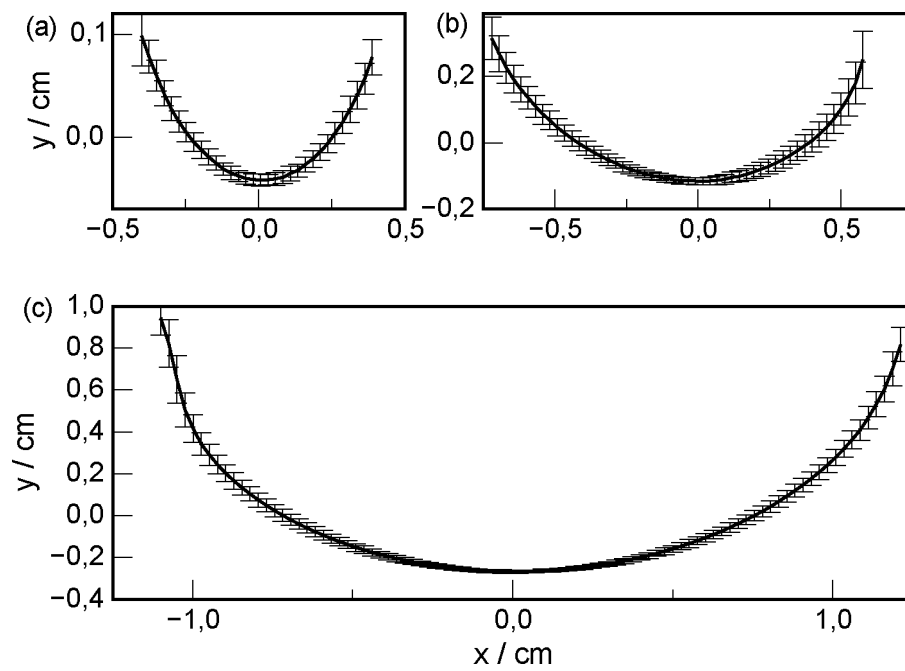
alakult ki először, és az edény szélesség növelésével nőtt a stabilizálódáshoz szükséges idő.

Az időben állandó szerkezetek mennyiségi leírásához kiszámítottam a keveredési hossz és az átlagos frontalak értékeit. A keveredési hossz értékeit a 4. táblázat foglalja össze, melyből megállapítható, hogy a keveredési hossz nő az edény szélességének növekedésével. Azért, hogy ezt a változást még szemléletesebbé tegyem elkészítettem az állandósult alakokra vonatkozó átlagos frontalak görbéket, melyet a 23. ábra illusztrál különböző edényszélesség mellett, a 3. táblázat **a** összetétele esetén. Az alakzatok nagyjából szimmetrikusak, az esetleges aszimmetria az edény fala közelében fellépő hatás következménye, ugyanis a fal mentén az anyagok koncentrációja eltérhet a fali egyenetlenségek miatt. Emiatt csak a középső faltól távolabb elhelyezkedő frontrészeket vettem figyelembe az eredmények összehasonlítása során.

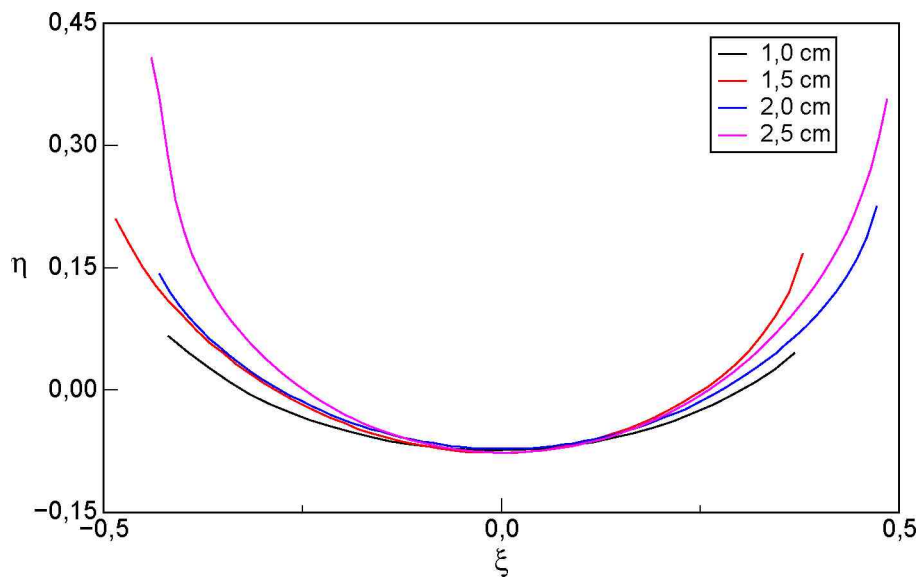
Mivel az elméleti számítások során arra a következtetésre jutottak, hogy az edény szélessége és a keveredési hossz között lineáris összefüggés van [60], ezért a végső frontalakok  $x$  és  $y$  koordinátáit is elosztottam a megfelelő edényszélességekkel ( $\xi = x/L_x$ ,  $\eta = y/L_y$ ), így a 24. ábrán látható normalizált frontalakokat kaptam. Az ábrán látható, hogy a középső, faltól távoli tartományban a görbék jól átfedik egymást, tehát a lineáris skálázás valóban helyes. Ugyanezt a lineáris összefüggést találtam a másik két vizsgált koncentrációnál is. Annak érdekében, hogy a vizsgált kísérleti tartományt tovább bővítsen az edény paramétereit is változtattam, az egyik Plexi falat jó hővezető képességű alumínium falra cseréltem. Mivel ez jobb hőelvezetést biztosított a környezet felé, így csak a legnagyobb kiindulási koncentráció esetén tudott stabil egycellás szerke-

4. táblázat. A keveredési hossz értékek különböző edényszélességek és koncentrációk esetén.

edényszélesség/ cm	keveredési hossz / mm		
	<b>a</b> összetétel	<b>b</b> összetétel	<b>c</b> összetétel
1,0	$0,893 \pm 0,014$	$0,379 \pm 0,002$	$0,394 \pm 0,003$
1,5	$1,215 \pm 0,028$	$0,879 \pm 0,029$	$0,724 \pm 0,003$
2,0	$1,456 \pm 0,005$	$1,456 \pm 0,019$	$1,604 \pm 0,005$
2,5	$2,939 \pm 0,021$	$2,736 \pm 0,128$	$2,016 \pm 0,013$



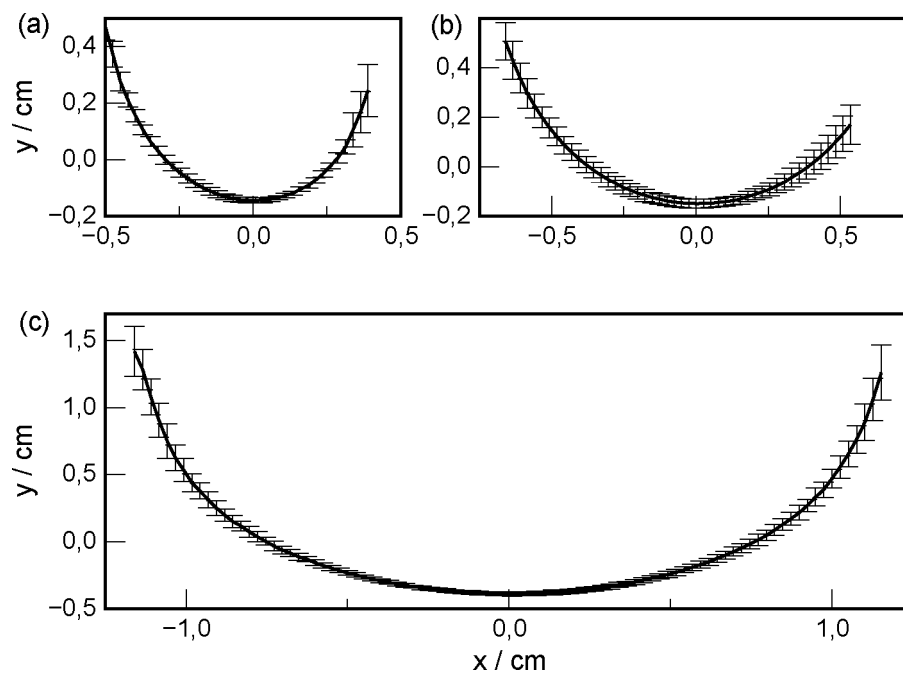
23. ábra. Az időben állandó mintázatra jellemző átlagos frontalakok  $[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]_0 = 5 \text{ mM}$  koncentrációnál, 1 cm (a), 1,5 (b) cm és 2,5 cm (c) edényszélességnél.



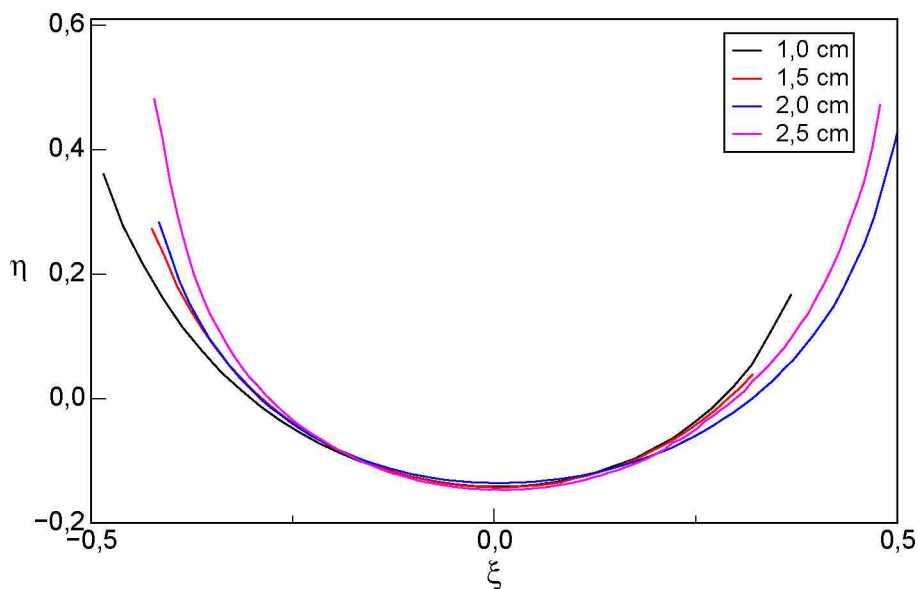
24. ábra. Az időben állandó mintázatra jellemző normalizált frontalakok  $[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]_0 = 5 \text{ mM}$  koncentrációnál, különböző szélességű edényekben.

zet kialakulni. Ennél az összetételnél az időben állandó szerkezet amplitúdója megnőtt, amit a 25. ábra is jól szemléltet. Ha ezeknél a görbéknél is elvégezzük a lineáris skálázást, akkor a 26. ábra alapján elmondható, hogy a normalizált frontalakok szintén jó átfedést mutatnak a középső tartományban, sőt az átfedés szélesebb tartományban valósul meg, ezért ezek az eredmények szintén jól használhatók mennyiségi jellemzéshez. Mivel a kísérleteket széles koncentráció tartományban, az edény fizikai paramétereit is változtatva vizsgáltam, és minden esetben lineáris skálázást tapasztaltam, igazolni tudtam az elméleti számítások során kapott lineáris skálázás helyességét.

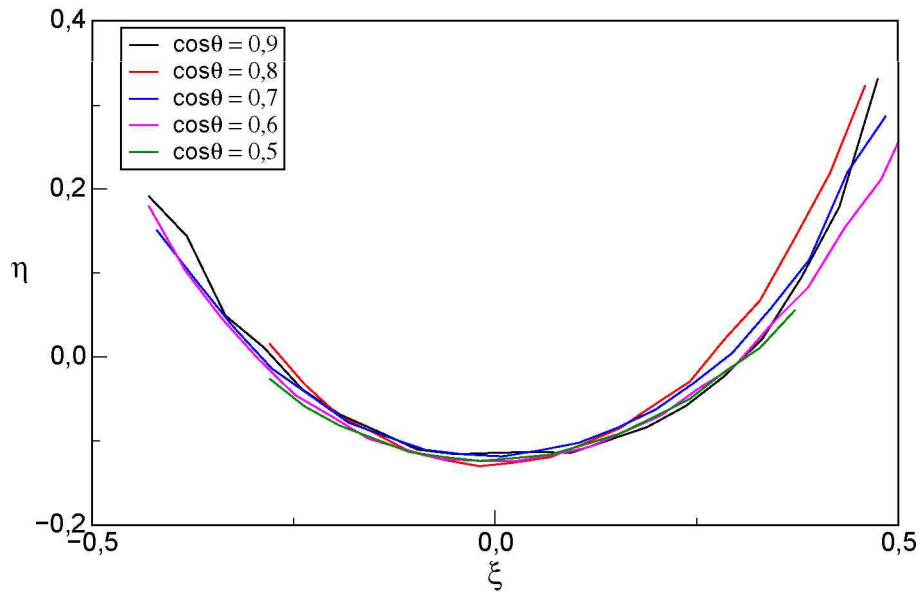
A konvekció mértékének hatását a képződő mintázatra legegyszerűbben úgy vizsgálhatjuk, ha változtatjuk a Hele-Shaw edény dőlésszögét a függőleges irányhoz képest, mert ekkor csak a gravitáció befolyásolja a konvekciót, míg a koncentráció változtatása során több paraméter is változik. A konvekció mértéke változik a dőlésszöggel, és vízszintesen elhelyezkedő vékony folyadékrétegben pedig egyáltalán nem lép fel. Ezt figyelembe véve azt várnánk, hogy a kialakuló cellás szerkezetnél is jelentkeznek ezek a különbségek. A mintázat kialakulásakor valóban látható különbség a különböző dőlésszögű edényeknél, viszont a hosszú távú viselkedését szemléltető 27. ábrán az látható, hogy ugyanazon edényszélességek esetén a dőlésszöget  $0-60^\circ$ -ig változtatva az átlagos frontalakok átfedésbe hozhatók, azaz gyakorlatilag nem történt változás a kialakuló mintázatban. Ebből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy ilyen dőlésszög-tartományban a konvekció mértékének nincs jelentős befolyása a mintázat hosszú távú alakulására, csak az edényszélesség befolyásolja az alakzatot. Mivel ezek az eredmények nem állnak összhangban az elméleti számítások során jóslatokkal, az elméleti modell átdolgozását javaslom. Az elméleti számítások során eddig csak kétdimenziós folyadékmozgásokat modelleztek. Ezeknél a kísérleteknél a 3 mm-es rétegvastagság miatt a harmadik térbeli dimenzió hatása is jelentős lehet, befolyásolhatja a mintázat alakját, ezért ezt a háromdimenziós hatást az elméleti modell kidolgozása során is figyelembe kellene venni, és így valószínűleg a kísérleti és elméleti eredmények is jobb egyezést mutatnának.



25. ábra. Az időben állandó mintázatra jellemző átlagos frontalakok  $[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]_0 = 7,5 \text{ mM}$  koncentrációnál, az egyik falat alumínium falra cserélve, 1 cm (a), 1,5 cm (b) és 2,5 cm (c) széles edényekben.



26. ábra. Az időben állandó mintázatra jellemző normalizált frontalakok  $[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]_0 = 7,5 \text{ mM}$  koncentrációnál, az egyik falat alumínium falra cserélve, különböző szélességű edényeknél.



27. ábra. Az időben állandó mintázatra jellemző normalizált frontalakok  $[K_2S_4O_6]_0 = 7,5$  mM koncentrációnál, az egyik falat alumínium falra cserélve, azonos edényszélességek esetén, az edény dőlésszögét változtatva.

## 5.2. Periodikusan modulált résvastagságú edényben végzett kísérletek

Ebben a fejezetben bonyolultabb, változó résvastagságú Hele-Shaw edényekben végrehajtott kísérletek eredményei kerülnek tárgyalásra. Megvizsgáltam, hogy hogyan hat a mintázatképződésre, ha a reakcióedény belső falába periodikusan bemélyedéseket helyezek el előbb csak függőleges, majd függőleges és vízszintes irányban egyaránt. Ezeknél a kísérleteknél mindig az egyszerű konvekció, vagyis az összetétel-változás miatti sűrűségkülönbség dominál.

### 5.2.1. Függőlegesen barázdált Hele-Shaw edényben végzett kísérletek

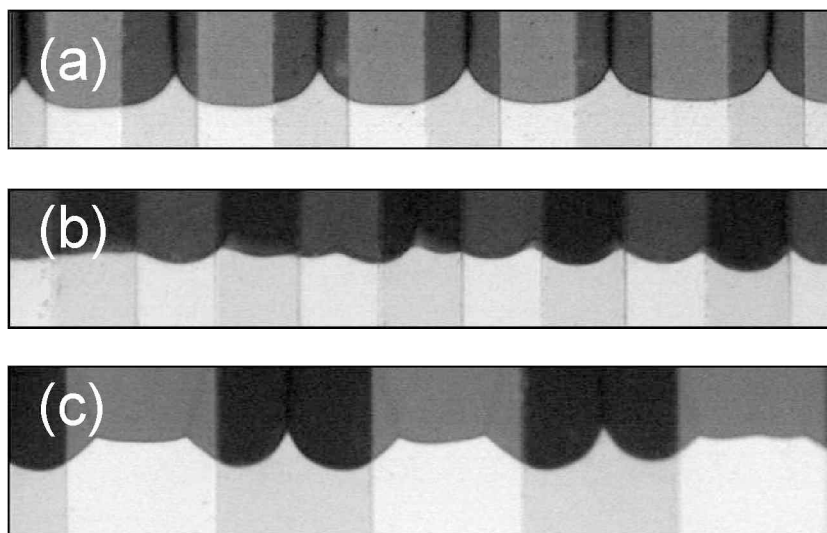
Korábbi elméleti munkákban a viszkozitásváltozás hatására kialakuló mintázatokat vizsgálták és a barázdáltság hatására a mintázat alakjának megváltozását jósolták [62, 63], ez készítette csoportunkat arra, hogy barázdált edényekben végezzünk kísérleteket. Az elméletileg jósoltakat a kísérleti eredmények is alátámasztották konvekció okozta mintázatképződés során [66]. A függőleges barázdák elősegítik a front előrehaladását, gyorsítják a frontot, míg a barázdák méretének megfelelő megválasztása rezonanciaerősítést eredményez a szerkezetben. Céлом a kémiai és a fizikai paraméterek változtatásával különböző mintázatok létrehozása és azok mennyiségi jellemzése.

Kísérleteimet három különböző elrendezésnél hajtottam végre, a használt reaktáns összetételt az 5. táblázat tartalmazza. A paraméterek megváltoztatásával a 28. ábrán látható háromféle mintázatot tudtam létrehozni. Az első mintázat esetén (28.(a) ábra) a cellák előrehaladó részei a vékonyabb edényrészekben, a befűződő részek pedig a vastagabb cella részekben helyezkednek el. Ekkor a cellák átlagos hullámhossza kb. 6 mm és ennél az elrendezésnél tapasztaltam rezonanciaerősítést. A középső képen látható szerkezet hasonló, csak itt kétszer annyi cella van, melyek átlagos hullámhossza kb.

5. táblázat. A reaktánskelet összetétele

$[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]_0/\text{mM}$	$[\text{NaClO}_2]_0/\text{mM}$	$[\text{NaOH}]_0/\text{mM}$	$[\text{Kongóvörös}]_0/\text{mM}$
5	20	1-10	5,7

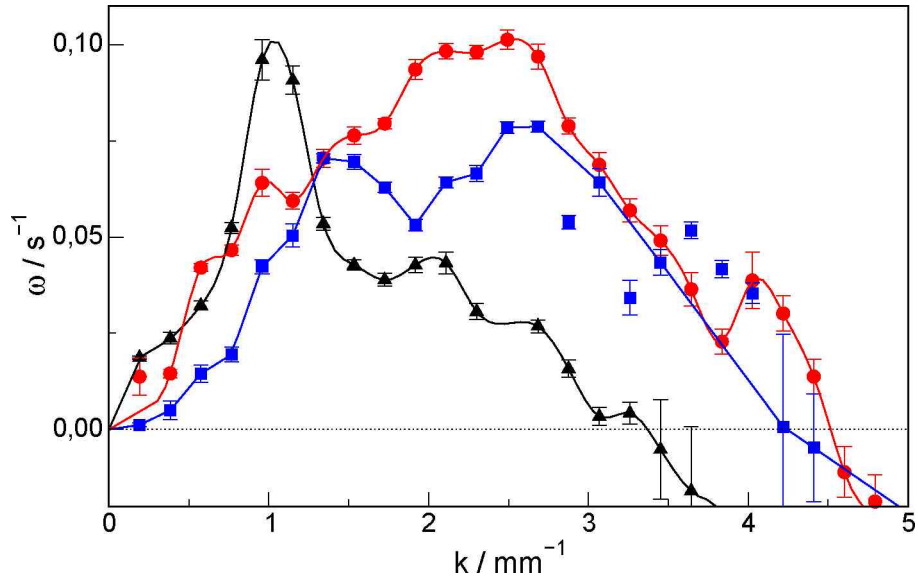




28. ábra. A függőlegesen barázdált reakcióedényben végrehajtott kísérletek képei a front indítást követően 90 (a), 21 (b), 30 (c) másodperccel, a barázdák hullámhossza  $\lambda = 6$  mm (a,c) és  $\lambda = 12$  mm (b).

3 mm. Minden vastagabb és vékonyabb edényrészben egy cella található, a befűződések pedig a barázdák széleihez esnek. Ha növeljük a barázda szélességét, akkor egy érdekes alakzat jön létre: a vékonyabb edényrészben nem alakul ki cella, míg a vastagabban kettő is megjelenik. A cellák növekedésével a befűződő részek egyre jobban benyúlnak a vékonyabb edényrészbe. Ha szisztematikusan változtatjuk a kiindulási koncentrációt és az edény paramétereit, akkor kidolgozhatjuk a kialakuló mintázat fázisdiagramját. Rezonanciaerősítés akkor érhető el, ha a barázda hullámhossza 6 mm, a résvastagság 0,6 és 0,8 mm között változik, és a  $[\text{NaOH}]_0 = 10$  mM. Ha a  $[\text{NaOH}]_0 = 1$  mM-ra csökkentjük, a résvastagság pedig 1,0 és 1,2 mm-re növeljük, akkor a cellák hullámhossza 3 mm-re csökken, a 28.(b) ábrának megfelelően. A harmadik esethez tartozó alakzathoz akkor juthatunk, ha a barázdák hullámhosszát 12 mm-re növeljük a kezdeti koncentrációt és a résvastagságot pedig nem változtatjuk, a  $[\text{NaOH}]_0$  koncentráció pedig 1 mM.

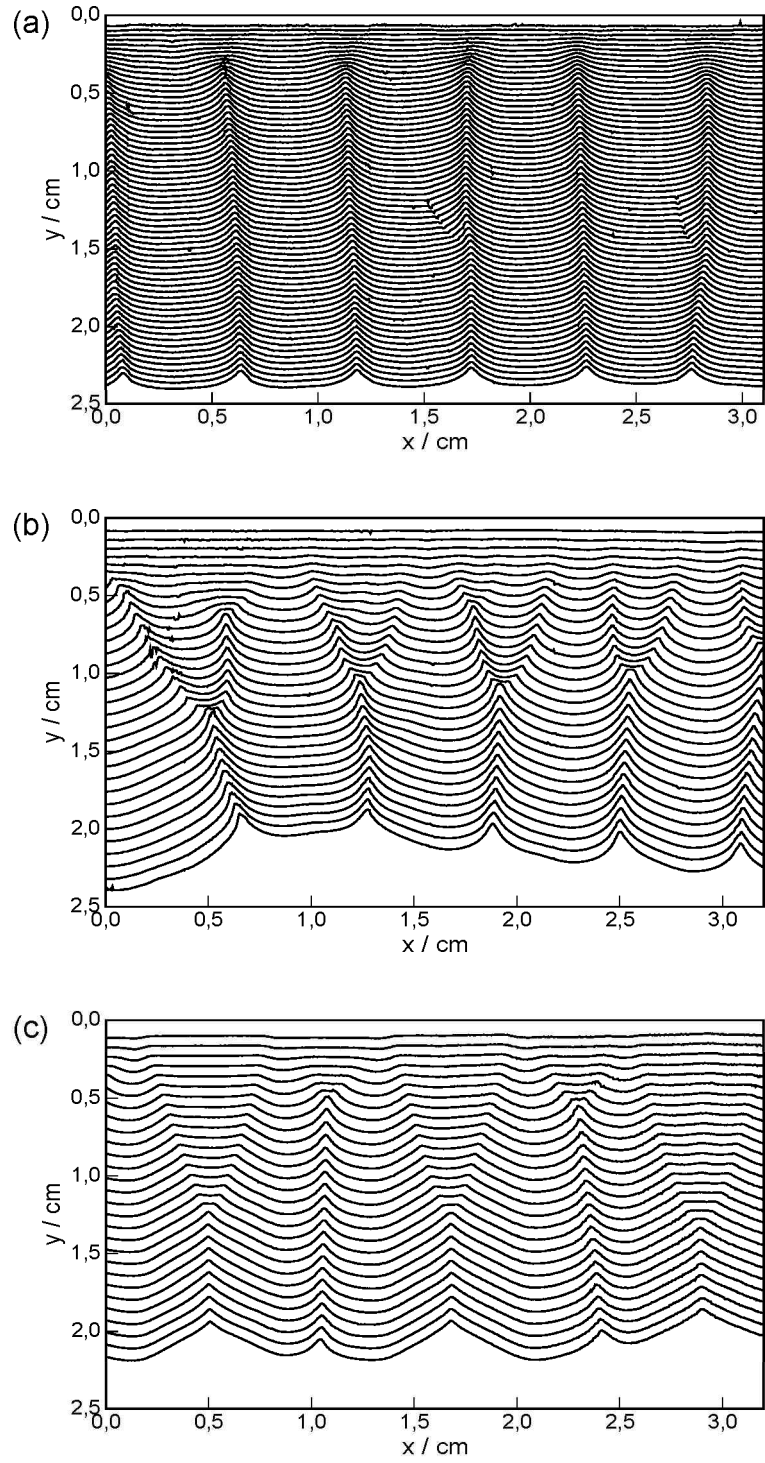
A cellás szerkezet kezdeti alakulásának mennyiségi jellemzésére elkészítettem a diszperziós görbéket mindhárom elrendezéshez (29. ábra). A fekete görbe az első, a 28.(a) képhez tartozik, melynek maximuma  $k_m = 1 \text{ mm}^{-1}$ -nél jelenik meg kiugróan nagy növekedési együtthatóval, ami a rezonanciaerősítés következménye. A kisebb lokális maximumok a felhangokhoz rendelhetők. Alacsony  $[\text{NaOH}]_0$  és/vagy nagyobb rés-



29. ábra. A függőlegesen barázdált reakcióedényben végrehajtott kísérletek diszperziós görbéi, ahol a 28.(a) képhez ▲, a 28.(b) képhez ●, és a 28.(c) képhez ■ jelölés tartozik.

vastagságnál a rendszer sokkal instabilabb, ezért a mintázat gyorsabban kialakul nagyobb növekedési együtthatókkal: egy 3 mm-es hullámhosszúságú cellához  $2,1 \text{ mm}^{-1}$  hullámszám tartozik. Ha megfigyeljük a piros görbét, ami a 28.(b) képen bemutatott alakzat görbéje, a maximális növekedési együtthatóhoz tartozó hullámszám kb.  $2,2 \pm 0,2 \text{ mm}^{-1}$ , ami nagyon jól megközelíti a számított értéket. A harmadik, a 28.(c) képhez tartozó kék görbének két maximuma van  $1,4$  és  $2,6 \text{ mm}^{-1}$  hullámszámoknál, amelyek  $4,5$  illetve  $2,4 \text{ mm}$  hullámhosszaknak felelnek meg, melyek ahhoz a két cellához rendelhetők, amelyek az edény vastagabb részeiben alakulnak ki, bár az összegük meghaladja a vastagabb rész szélességét.

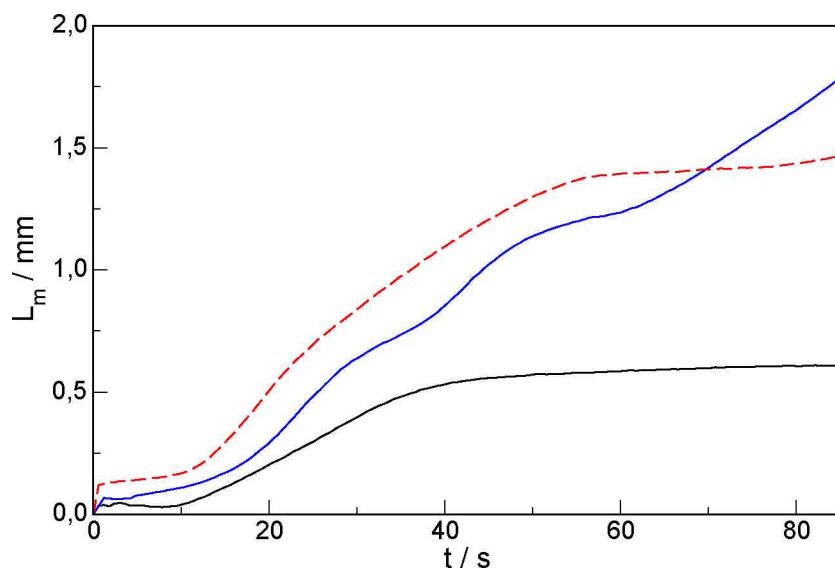
A mintázat hosszú távú viselkedésének jellemezéséhez tovább követtem a front terjedését. A 30.(a) ábra az első elrendezés hosszú távú alakulását mutatja. A mintázat már rövid idő elteltével kialakul, és állandó amplitúdóval és  $0,114 \pm 0,001 \text{ mm/s}$ -os frontsebességgel halad előre 100 másodpercen keresztül. A második fajta szerkezet hosszú távú alakulásánál a 30.(b) ábrán azt láthatjuk, hogy a 3 mm hullámhosszú cellák sokkal lassabban fejlődnek ki, és a kialakuló mintázat sem stabil. A kezdeti mintázat kb. 60 másodperc után megváltozik: kezdetben minden barázdához egy cella tartozott, viszont 60 másodperc elteltével a cellák elhalása következtében az eredeti celláknak csak a fele marad meg és az első esethez hasonló alakzat alakul ki. A mintázat



30. ábra. Frontprofilok  $\Delta t = 3$  s-os időközönként. Az 28.(a) képhez az (a), a 28.(b) képhez a (b) és a 28.(c) képhez a (c) frontpozíció tartozik.

ekkor is állandó amplitúdóval és  $0,104 \pm 0,001$  mm/s-es frontsebességgel jellemezhető. A harmadik struktúránál a kezdetben megjelenő cellák ugyancsak egyesülnek (lásd 30.(c) ábrát). A kis cellák, amelyek a vastagabb edényrészben helyezkednek el folyamatosan nőnek, egészen addig, amíg a vékonyabb térrészben össze nem érnek. A cellák hullámhossza ekkor kb. 6 mm, és a képződő cellák aszimmetrikusak. A frontsebesség  $0,060 \pm 0,001$  mm/s-nál válik állandóvá. A mintázat változásának mennyiségi leírásához ebben az esetben is a keveredési hossz értékeit használtam. A 31. ábrán fekete vonal jelöli a rezonanciaerősítéskor fellépő szerkezet változását. Mint ahogy azt már a frontprofilok alakulásából is megállapítottam, hamar kialakul az időben állandó alakzat, a keveredési hossz kb. 40 másodperc elteltével éri el a  $0,57 \pm 0,03$  mm-es állandó értéket. A második elrendezésnél nem alakul ki állandó mintázat, amit jól mutat a kék görbe folyamatosan növekvő keveredési hossz értéke is. A harmadik féle struktúránál a cellák egyesülése után egy közel állandó mintázat jön létre, melynél a keveredési hossz kb. 60 másodperc után állandósul  $1,41 \pm 0,01$  mm-es értékkel.

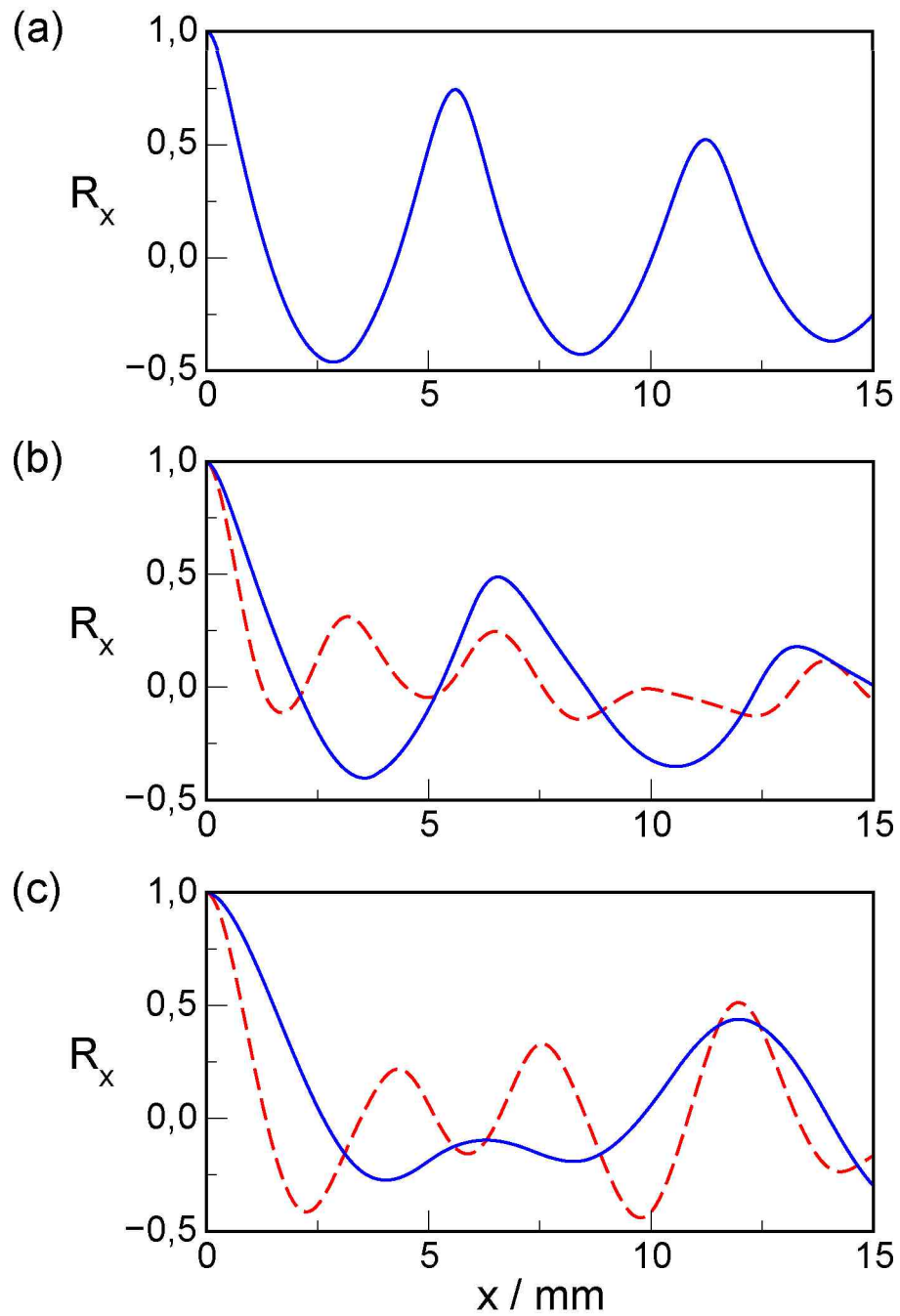
A periodikus mintázat mennyiségi jellemezésére bevezettem a korábban időbeli periodicitás karakterizálásához használt autokorrelációs függvényt, amit a (8)-as egyenlettel definiáltam. A 32. ábra az autokorrelációs függvénnyel számított értékeket mutatja a front terjedési irányára merőleges koordináta függvényében. Piros szaggatott vonallal



31. ábra. A keveredési hossz időbeli változása. A 28.(a) képhez a fekete, a 28.(b) képhez a kék és a 28.(c) képhez a piros görbe tartozik.

jelöltem a kezdeti időponthoz tartozó függvényt, és késsel az időben előrehaladottabb alakzathoz tartozót. A 32.(a) ábra a rezonanciaerősítéskor fellépő periodikus szerkezethez rendelhető. A mintázat időben nem változik, mint ahogy azt a 30.(a) ábrán már bemutattam, és az autokorrelációs függvény ábrázolása során is azt tapasztaltam, hogy ebben az esetben a mintázat minden időpontban a 32.(a) ábrán látható görbével jellemezhető, vagyis időben állandó sebességgel halad a periodikus mintázat. Az ábrából leolvasható a periodicitás hullámhossza, ami az első lokális maximumhoz tartozó 5,6 mm-es érték, mely jó egyezésben van a vizuális tapasztalatokkal. Továbbá alátámasztja, hogy a periodikus moduláció vezérli a mintázatképződést. A második elrendezéshez tartozó autokorrelációs függvényt a 32.(b) ábrán a piros szaggatott vonal jelzi a kezdeti időpontban, míg a kék folytonos vonal az időben előrehaladottabb mintázathoz tartozik. A piros vonal első lokális maximuma 3,2 mm-hez rendelhető, míg a cellák egyesülése után nyert mintázat hullámhossza 6,5 mm (a kék görbe első maximumához tartozó  $x$  érték alapján), vagyis az első érték közel kétszerese. Ez szintén egyezést mutat a korábban vizuális tapasztalatokból nyert változásokkal. A meghatározott hullámhossz értékekből arra lehet következtetni, hogy itt is a 6 mm hullámhosszal rendelkező barázdák vezérlik a mintázat kialakulását és változását. A harmadik eset autokorrelációs függvényének változása 32.(c) ábra mutatja. A kezdeti mintázathoz tartozó piros szaggatott vonalból leolvasható, hogy háromféle periodikus ismétlődés van jelen. A 12 mm-es maximumhoz tartozó mintázat korrelál legjobban; ez a periodicitás arra a szakaszra vonatkozik, amikor nem alakul ki cella a vékonyabb edényrészben, míg a vastagabban kettő is megjelenik. A mintázatban a két kis cella is periodikusan jelentkezik, ehhez lehet hozzárendelni a 7,6 mm-hez tartozó maximumot. Végül, ha csak az egyik cella ismétlődését vizsgáljuk, akkor az is periodikus, ami az ábrán a 4,3 mm-hez tartozó maximumnak felel meg. A front indítását követő 72. másodpercben a mintázat lényegesen megváltozott, a cellák összeolvadásával egy 6,2 mm-ként ismétlődő cellás szerkezet alakult ki, azonban ezek a cellák nem szimmetrikusak, így a hozzájuk tartozó maximum kicsi. Ha azonban két nem szimmetrikus cellát tekintünk, akkor azok 12 mm-kénti ismétlődése figyelhető meg, amely már sokkal jobban korrelál, a maximum majdnem eléri a kezdeti mintázat esetén a 12 mm-es maximumhoz tartozó értéket.





32. ábra. Az autokorrelációs függvény változása az idővel a három mintázat esetén. A kezdeti alakzathoz ( $t = 18$  s) a piros vonallal, míg  $t=54$  s-os (a,b) és  $t = 72$  s-os (c) időpontokhoz a kék vonallal jelölt függvényt tartozik.



A mintázatok alakulását még tovább figyelve azt tapasztaltam, hogy a cellák közötti kölcsönhatás egyre erősebb lesz annyira, hogy meghaladja a térbeli moduláció stabilizáló hatását. Mivel a periodikus moduláció vezérlő hatását már nem érvényesül, a mintázat a síkfalú edényben képződő szerkezethez hasonlít. A cellák felhasadnak és elhalnak, ezért a keveredési hossz ismét növekszik és az autokorrelációs függvény sem mutat már periodicitást.

### 5.2.2. Két irányban modulált Hele-Shaw edényben végzett kísérletek

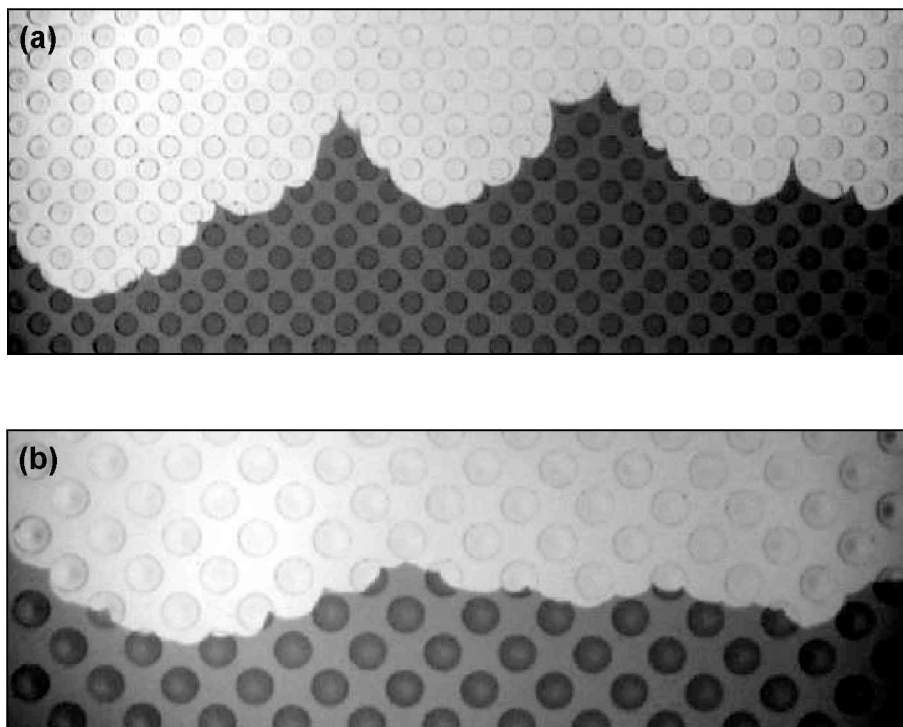
Korábban a front haladási irányára merőlegesen barázdált reakcióedényekben azt tapasztaltam, hogy a barázdáltság hullámhosszának változtatásával jelentősen lehet befolyásolni a kialakuló cellás szerkezetet [67]. A továbbiakban azt vizsgáltam, hogy a front haladási irányával párhuzamosan is bemélyedéseket helyezve hogyan befolyásolható a kialakuló mintázat. A kétirányú moduláció hatását olyan összetételnél akartam megvizsgálni, ahol az egyirányú moduláció esetén rezonanciaerősítést lehetett létrehozni, és a kétirányú moduláció hatása is jól érvényesül. Ezen feltételek a 6. táblázat első oszlopában feltüntetett összetételnél érvényesek. A periodikus bemélyedések hullámhossza 6 mm, a rétegvastagság 1,0 és 1,2 mm volt. A nagyobb hullámhosszúságú modulációt tartalmazó edény esetén az előző alfejezetben leírt koncentrációt (lásd. 6. táblázat második oszlopa) és rétegvastagságot használtam.

Mivel ezeknél a kísérleteknél a brómfenolkék indikátor használatára tértem át, a kongóvörös indikátor erősen karcinogén hatása miatt, valamint a jobb nedvesítés miatt felületaktív anyagot is tartalmazott a reaktáns elegy, a kísérletek összehasonlíthatóságának érdekében síkfalú és egy irányban barázdált edényekben is elvégeztem a kísérleteket.

A 33. ábrán a két irányban modulált edényben végrehajtott kísérlet során készített képek láthatók. A kialakult mintázat a korábbiaktól merőben eltér, mivel itt a cellák erőteljes felhasadását tapasztaltam és ez a felhasadás nemcsak a front terjedésének megfelelő irányban, hanem oldalirányban is megfigyelhető volt. Így nagyon sok kis hullámhosszúságú cella keletkezett a mintázat időbeni előrehaladása során. A kialakuló mintázatot a periodikus bemélyedések átmérőjének növelése annyiban befo-

6. táblázat. A reaktánselegy összetétele

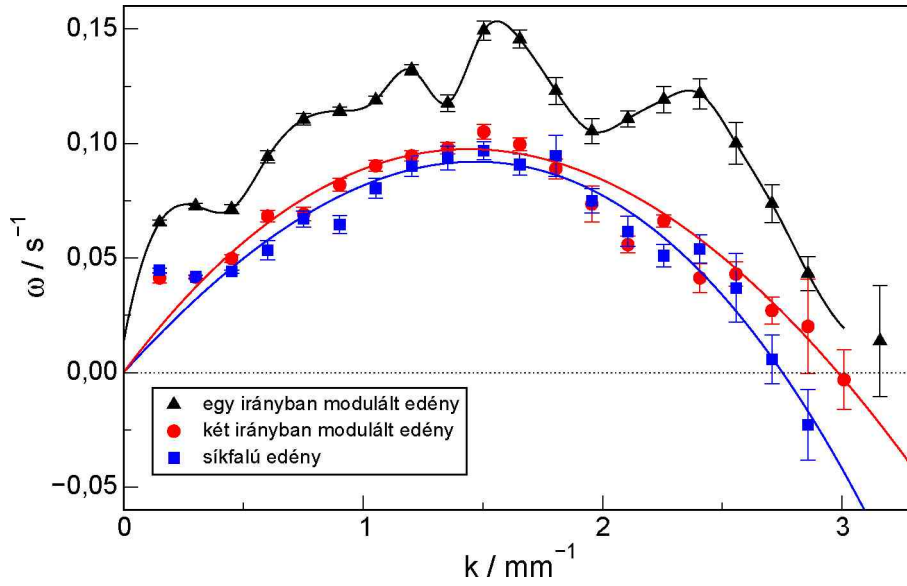
$[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]_0/\text{mM}$	3,75	5,00
$[\text{NaClO}_2]_0/\text{mM}$	15	20
$[\text{NaOH}]_0/\text{mM}$	1	1
$[\text{Brómfenolkék}]_0/\text{mM}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$
$[\text{Nátrium-lauril-szulfát}]_0/\text{mM}$	$3,33 \cdot 10^{-3}$	$3,33 \cdot 10^{-3}$



33. ábra. Két irányban modulált edényben elvégzett kísérletek képei  $[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]_0 = 3,75 \text{ mM}$  kiindulási koncentráció, 1 mm résvastagság, és  $\lambda = 6 \text{ mm}$  hullámhossznál (a),  $[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]_0 = 5,00 \text{ mM}$  kiindulási koncentráció, 0,6 mm résvastagság, és  $\lambda = 12 \text{ mm}$  hullámhossz esetén (b). A világosabb részek a termékeket, a sötétebbek a reaktánsokat jelölik.

lyásolja, hogy a cellák amplitúdója lecsökken, és a felhasadások kevésbé dominánsak, mely merőben eltér a függőleges barázdáltság esetén kapott mintázattól.

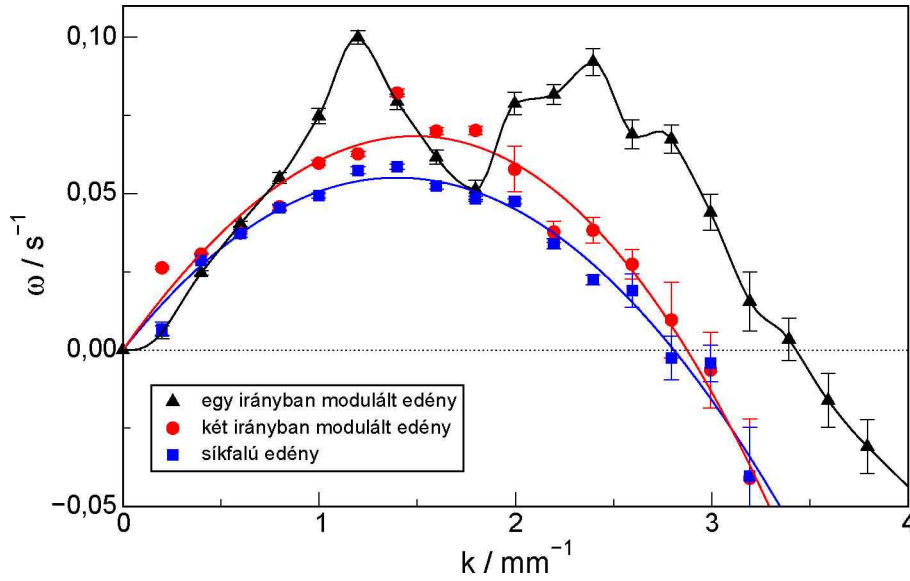
A mintázat kezdeti szakaszának jellemzésére elkészítettem mind a három edényben elvégzett kísérlet diszperziós görbéjét. Az első, kisebb hullámhosszúságú modulációt tartalmazó edényhez tartozóakat a 34. ábrán láthatjuk. Mindhárom görbe maximumához  $1,5 \text{ mm}^{-1}$  hullámszám tartozik. A síkfalú edényt leíró kék görbe rendelkezik a legkisebb maximális növekedési együtthatóval  $\omega_m = 0,097 \pm 0,004 \text{ s}^{-1}$ . A két irányban modulált edényhez tartozó görbe (piros) szorosan együtt fut a kék görbével, és a maximális növekedési együttható csak egy kicsit magasabb  $\omega_m = 0,105 \pm 0,003 \text{ s}^{-1}$ . Az egy irányban barázdált edény esetén azonban a görbe (fekete) jelentősen eltér, végig nagyobb növekedési együtthatókkal rendelkezik, és a maximális növekedési együttható környékén megjelenik a korábban már tapasztalt erősítés, ami ebben az esetben másfélszeres ( $\omega_m = 0,149 \pm 0,004 \text{ s}^{-1}$ ) a síkfalú edényéhez képest. Ezek alapján kijelenthető,



34. ábra. Diszperziós görbék lefelé haladó frontokra különböző reakcióedényekben  $[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]_0 = 3,75 \text{ mM}$ , a résvastagság  $1 \text{ mm}$ , és a barázdák hullámhossza  $\lambda = 6 \text{ mm}$ .

hogy míg az egy irányban barázdált reakcióedény jelentősen befolyásolja a mintázat alakját és frontsebességét, addig a kétirányú moduláció nem változtatja meg jelentősen a mintázatot a kezdeti szakaszban. Ez a megállapítás összhangban van a vizuálisan tapasztaltakkal.

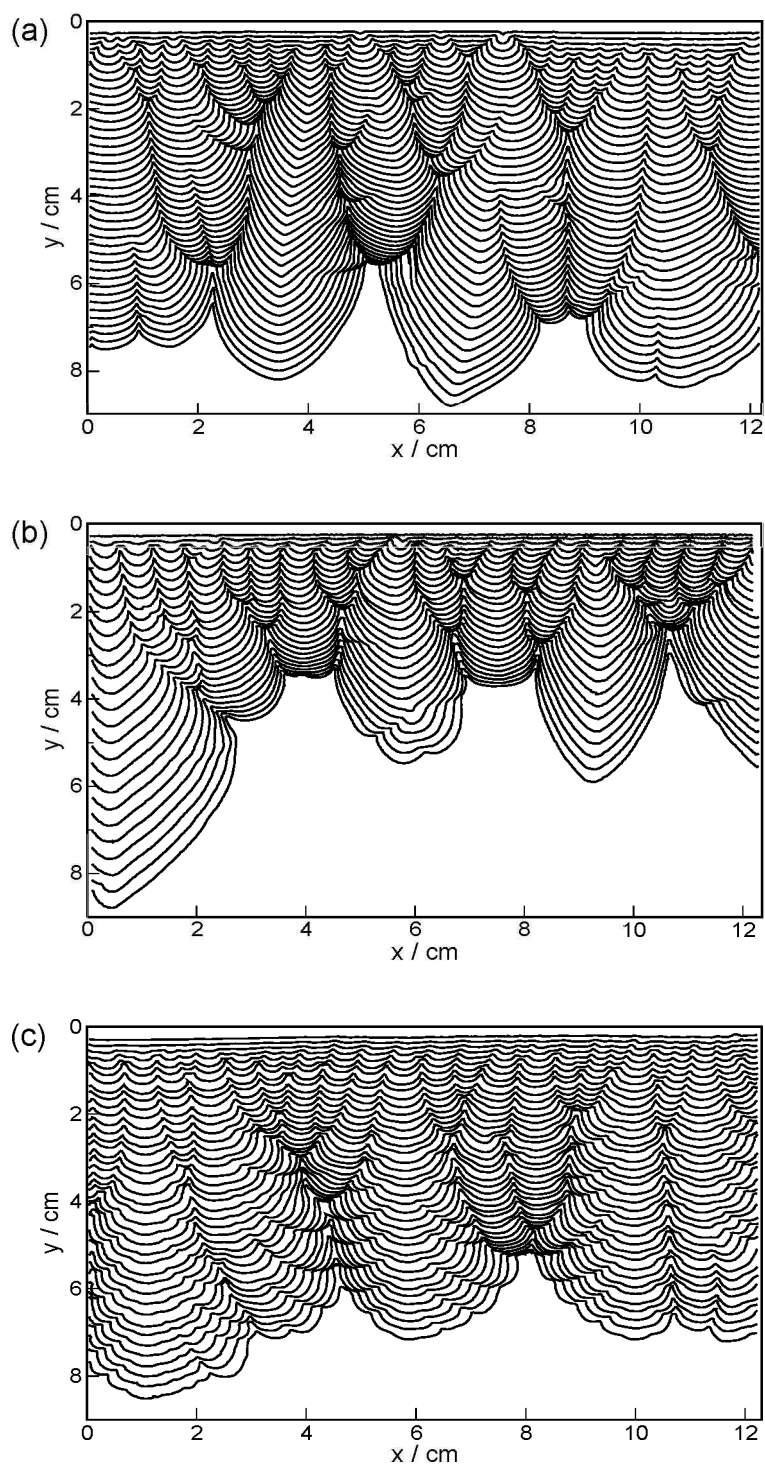
A másik, nagyobb periodikus bemélyedéseket tartalmazó edényhez szintén elkészítettem a kezdeti szakasz mennyiségi leírására szolgáló diszperziós görbéket, ami a 35. ábrán látható. Ennél az elrendezésnél a görbék már jelentősebb mértékben eltérnek egymástól. A síkfalú edényhez tartozó kék görbe maximális növekedési együtthatójához tartozó hullámszám  $1,4 \text{ mm}^{-1}$  és a maximális növekedési együttható  $\omega_m = 0,059 \pm 0,001 \text{ s}^{-1}$ . A két irányban modulált edényt jellemző piros görbe, már nem fut olyan szorosan együtt a síkfalú edény görbéjével, a maximumhoz tartozó hullámszám eltolódik  $1,6 \text{ mm}^{-1}$ -hez, és a maximális növekedési együttható is nagyobb  $\omega_m = 0,070 \pm 0,001 \text{ s}^{-1}$ . A harmadik, a függőlegesen barázdált edényhez rendelhető fekete görbe tér el legjobban az előző kettőtől, hiszen itt a korábbiakhoz hasonlóan két maximum jelenik meg  $1,2 \text{ mm}^{-1}$  és  $2,4 \text{ mm}^{-1}$ -nél. Ennek a görbének a marginális hullámszáma is nagyobb, mint a másik két görbéjé. Megállapítható tehát, hogy ennél az elrendezésnél sincs jelentősebb eltérés a síkfalú és a két irányban modulált edénynél,



35. ábra. Diszperziós görbék lefelé haladó frontokra különböző reakcióedényekben  $[K_2S_4O_6]_0 = 5,00$  mM, a résvastagság 0,6 mm, és a barázdák hullámhossza  $\lambda = 12$  mm.

az egy irányban barázdált edénynél viszont jelentős változás figyelhető meg a mintázat kezdeti szakaszának alakulásában.

A mintázat hosszú távú változása a 36. ábrán látható frontpozíciókkal szemléltethető az első összetételnél. A síkfalú reakció edény használata esetén (36.(a) ábra) a kezdetben megjelenő sok kis hullámhosszúságú cella fokozatosan összeolvad, a domináns cellák hullámhossza egyre jobban növekszik. Ha a cellák hullámhossza már túl nagy, akkor azok felhasadása is tapasztalható, viszont ez a felhasadás sokkal ritkábban fordul elő, mint a két irányban modulált rendszerénél. Az egy irányban barázdált edény alkalmazásakor (36.(b) ábra) azt figyelhetjük meg, hogy a függőleges moduláció hatására a mintázat gyorsan kialakul és ez a vezérlő erő dominál kb. 70 s elteltéig. Ezután a cellák közt fellépő kölcsönhatás felerősödik, a kis hullámhosszúságú cellák egyesülnek. Ennél az elrendezésnél is előfordul a nagyobb hullámhosszúságú cellák felhasadása. A mindkét irányban modulált edény használatakor (36.(c) ábra) kezdetben szintén sok kis hullámhosszúságú cella alakul ki, amik azután szintén elkezdnek egyesülni, de az egyesüléssel párhuzamosan hamar megkezdődik a nagyobb hullámhosszúságú cellák felhasadása is. A felhasadások meghatározóbbak, mint a másik két szerkezet esetén, és nemcsak a front haladási irányával megegyező irányban, hanem oldalirányban is megvalósulnak.

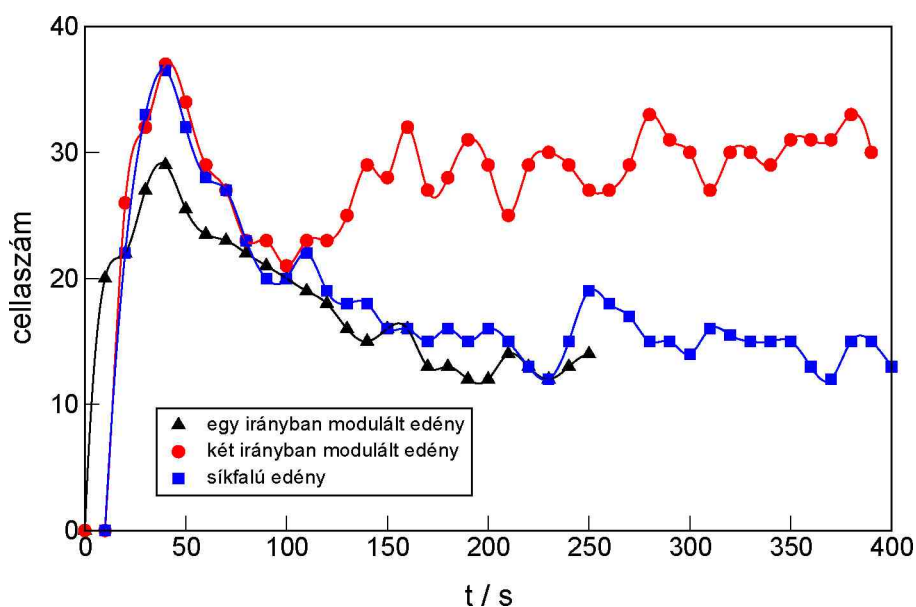


36. ábra. Fontpozíciók  $\Delta t = 10$  s időközönként  $[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]_0 = 3,75$  mM kiindulási koncentráció, 1 mm résvastagság, és  $\lambda = 6$  mm hullámhossz esetén síkfalú (a), egy irányban barázdált (b), két irányban modulált (c) reakcióedényben.

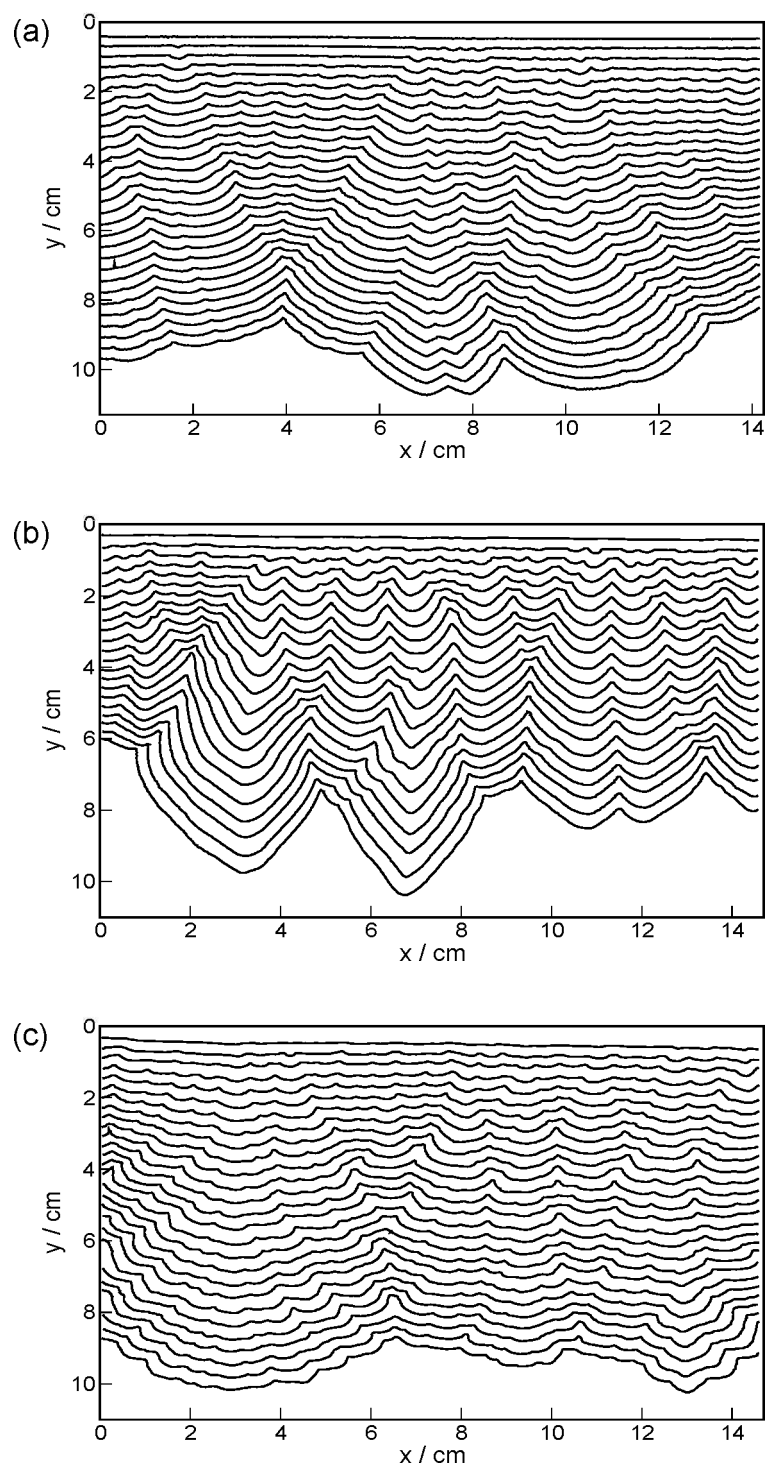


A 37. ábra a cellaszám változását mutatja az idő függvényében az első elrendezésnél. Megfigyelhető, hogy a cellák mindhárom esetben kb. 50 másodperc elteltével fejlődnek ki, majd ezután rögtön elkezdődik a cellák egyesülése, és ezzel párhuzamosan a hullámhosszuk növekedése is. Körülbelül 100 másodperc elteltével a két irányban modulált edénynél megkezdődik a cellák erőteljes felhasadása, a cellaszám ismét nő és kb. 30 darab cellával állandósul. Ezzel szemben a másik két edényben a cellaszám tovább csökken. A síkfalú reakcióedényben 230 s környékén a csökkenés lelassul és a cellaszám kb. 15 darab cellával beáll egy közel állandó értékre. Az egy irányban barázdált edénynél valószínűleg hasonlóképpen állandósulna a cellaszám, de ezen állandósult alak kialakulásához hosszabb reakcióedényre lett volna szükség. Az eredményekből az egyértelműen látszik, hogy a keresztirányú moduláció beiktatásával a mintázat hosszú távú változását lehet befolyásolni.

A másik elrendezés esetén a mintázat a 38. ábrán látható frontpozíciókkal szemléltethető. A résvastagság lecsökkentése és a barázdák hullámhosszának növelése a cellás szerkezet amplitúdójának csökkenését eredményezi mindhárom reakcióedényben. Síkfalú reakcióedény használatakor (38.(a) ábra) a mintázatképződés kezdeti szakaszában kb. 20 darab kis hullámhosszúságú, kis amplitúdójú cella alakul ki. A cellák ebben



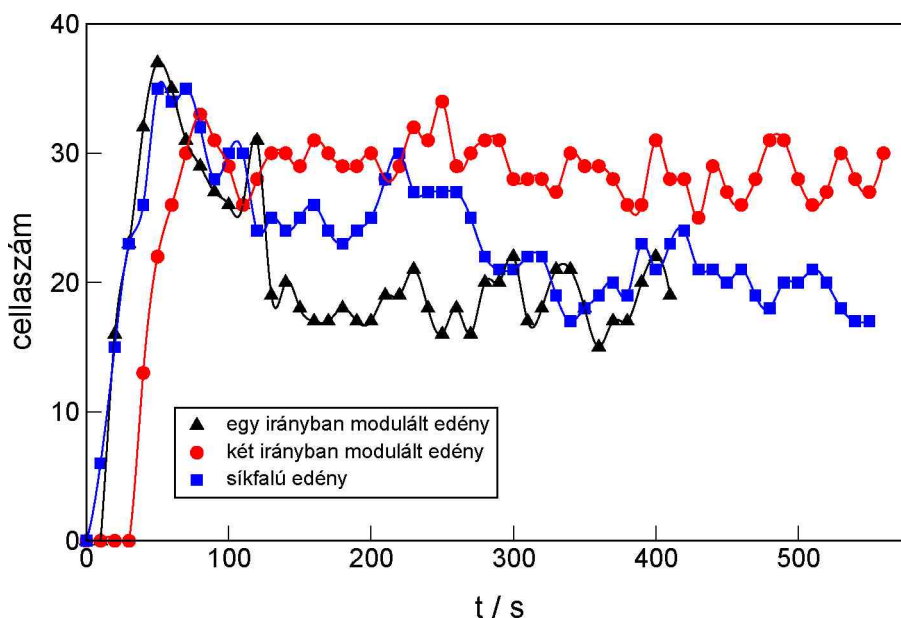
37. ábra. A cellaszám változása az idővel  $[K_2S_4O_6]_0 = 3,75$  mM kiindulási koncentráció, 1 mm résvastagság, és  $\lambda = 6$  mm hullámhossz esetén különböző reakcióedényekben.



38. ábra. Fontpozíciók  $\Delta t = 20$  s időközönként  $[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]_0 = 5,00$  mM kiindulási koncentráció, 0,6 mm résvastagság, és  $\lambda = 12$  mm hullámhossz esetén síkfalú (a), egy irányban barázdált (b), két irányban modulált (c) reakcióedényben.

az esetben is növekedni kezdenek és fokozatosan egyesülnek, viszont az amplitúdójuk továbbra is kicsi marad. A domináns, gyorsan növekvő celláknál megjelennek a felhasadások. Egy irányban barázdált edénynél (38.(b) ábra) ismét tapasztaljuk a kezdeti szakaszban, hogy a vékonyabb részekben nem alakul ki cellás szerkezet, míg a vastagabb edényrészben két cella is megjelenik, azonban ez a szerkezet rövidebb ideig észlelhető és a képződő cellák kevésbé szabályosak, mint a korábbi esetben. A reakció előrehaladtával a mintázatot a cellák közt fellépő kölcsönhatás vezérli, a cellák egyesülnek, a hullámhosszuk és az amplitúdójuk is nő. A mindkét irányban modulált edény használatakor (38.(c) ábra) kezdetben a síkfalú edényben megjelenő mintázathoz hasonló sok kis hullámhosszú és amplitúdójú cella alakul ki, amik azután szintén elkezdnek egyesülni. Ennél a mintázatnál a cellák hullámhosszának csekély növekedése után már megjelennek az erőteljes felhasadások.

A cellaszám időbeli változása a 39. ábrán látható. Megfigyelhető, hogy a síkfalú és az egy irányban barázdált edények esetén a cellaszám kb. 50 s elteltével maximalizálódik, majd a számuk fokozatosan csökken. Síkfalú edénynél ez a csökkenés nagyjából végig megmarad, míg az egy irányban barázdált edénynél kb. 140 s elteltével 20 darab cellával állandósul, ez a szám legfeljebb 1–2 cellával nő vagy csökken. A két irányban



39. ábra. A cellaszám változása az idővel  $[K_2S_4O_6]_0 = 5,00$  mM kiindulási koncentráció, 0,6 mm résvastagság, és  $\lambda = 12$  mm hullámhossz esetén különböző reakcióedényekben.

modulált edénynél a cellaszám később kb. 80 s elteltével éri el a maximumot, viszont a maximumhoz kevesebb cella tartozik, mint az előző két esetben. Az idő előrehaladtával a cellák szám kicsit csökken, de a felhasadások megjelenését követően kb. 28 darab cellával állandósul.

Végeredményben kijelenthető, hogy a két irányú moduláció nem befolyásolja a mintázat kezdeti alakulását, míg a hosszú távú viselkedésnél erőteljes felhasadásokat okoz.

## 6. Összefoglalás

A közegmozgás nemcsak kémiai rendszerekben, hanem a minket körülvevő környezetben is számos formában megjelenik, elég ha a tornádókra, az óceáni áramlatokra, a légköri mozgásokra vagy az óceáni olajszennyeződések terjedésére gondolunk. A közegmozgás okozta mintázatképződés jelenségének tanulmányozása autokatalitikus rendszerekben körülbelül három évtizede vált jelentőssé. Kezdetben a frontsebesség változását, majd a cellás szerkezet kialakulását vizsgálták kapillárisokban és üvegcsövekben. A számítástechnika rohamos fejlődése lehetővé tette elméleti modellek kidolgozását is. A közegmozgás elméleti modellezésében úttörő jelentőségű volt Anne De Wit munkája, aki a konvekció hatását tanulmányozta autokatalitikus reakciókban a reakciófront teljes figyelembevételével.

A konvekció jelenségét a klorit-tetrationát reakció segítségével vizsgáltam. Célom a mintázatok széles körének mennyiségi jellemzése a reakcióedény paramétereinek változtatása által. A reakciókat először síkfalú reakcióedényben hajtottam végre, majd fokozatosan haladtam a bonyolultabb rendszerek irányába, a reakcióedény falvastagságának periodikus változtatásával moduláltam a reakcióteret, amely az első lépés a porózus közegben fellépő közegmozgás hatásának megismerésében és értelmezésében. A kísérleteket a klorit-tetrationát autokatalitikus reakcióban hajtottam végre, ami frontszerűen terjed tova, éles határvonallal megjelenítve a mintázatot, így az könnyen követhető, valamint állandó sűrűségkülönbséget generál a front két oldalán. A kísérleteket úgynevezett Hele-Shaw edényben hajtottam végre, amely megfelelően vékony és széles folyadékréteg kialakítását teszi lehetővé. A front terjedését képfeldolgozó rendszer segítségével rögzítettem, majd a rögzített képek alapján kiszámítottam a mintázat kvantitatív jellemzőit.

A mintázatképződés kezdeti szakaszának leírásához a diszperziós görbéket használtam. Ehhez a rögzített képeken meghatároztam az egyes frontpozíciókat, amiket ezután különböző hullámhosszúságú komponensekre bontottam, és ezek amplitúdójának időbeli változása alapján kiszámítottam az adott hullámhosszúságú komponensek növekedési együtthatóit. Az  $\omega-k$  grafikon pontjaira parabolát illesztve megkaptam a diszperziós görbét, amelyet két empirikus paraméterrel jellemeztem: a parabola maxi-

mumához tartozó maximális növekedési együtthatóval, a hozzá tartozó hullámszámmal, amelyek a leginstabilabb komponens növekedési együtthatóját és hullámszámát adják meg. A mintázatképződés időben előrehaladottabb részeinek mennyiségi leírásához a keveredési hossz értéket és az átlagos frontalakot használtam. A keveredési hosszt az átlagos frontalak szórásaként definiáltam, így az alakzat minden pontját figyelembe vettem, ami a korábbiaknál pontosabb mennyiségi leírást tett lehetővé. Az átlagos frontalak elkészítéséhez az átlagos frontpozíciót kivontam minden pozícióból, majd a görbéket a front terjedési irányára merőleges irányba eső koordinátái szerint átlagoltam.

Síkfalú reakcióedényben végzett kísérleteknél a reakció során fellépő hőfejlődés mintázatképződésre gyakorolt hatását tanulmányoztam, valamint időben állandó mintázatok mennyiségi leírását végeztem el. Korábbi kísérletek során azt tapasztalták, hogy vastag folyadékrétegekben a reakció során fejlődő hő lefelé haladó frontok esetén a kis hullámszámú módusok stabilizációjához vezet. Annak bizonyítására, hogy ezt a hatást valóban a hőhatás váltja ki olyan körülményeket teremtettem, ahol a harmadik térbeli dimenzió hatása elhanyagolható és a reakció 3 °C-ra termosztálásával, a hőmérséklet-változás okozta sűrűségváltozás eliminálható, mivel híg vizes oldatokban ennél a hőmérsékletnél a sűrűségváltozás minimális. A mintázat kezdeti szakaszának mennyiségi jellemzésére szolgáló diszperziós görbék elkészítése után azt tapasztaltam, hogy a korábbiakhoz hasonlóan szobahőmérsékleten felfelé haladó frontok esetén a kis hullámszámhoz tartozó módusok destabilizálódtak, míg a lefelé haladó frontok ugyanott a stabilabb tartomány felé tolódtak. Ugyanezt 3 °C-on megvizsgálva viszont a lefelé haladó frontoknál nem jelent meg az eltolódás a stabil tartomány felé, és a felfelé haladó frontok esetén is csökkent destabilizáció. Ezek alapján megállapítottam, hogy a kis hullámszámú módusok stabilizációját a hőhatás okozza.

A hőmérséklet-emelkedés stabilizáló hatását úgy is kimutattam, hogy a mintázat hosszú távú viselkedését vizsgáltam, magasabb kiindulási koncentrációjú reaktánsoldatot és 3 mm vastag edényt használva. Ilyen körülmények között elég jelentős mennyiségű hő fejlődött ahhoz, hogy időben állandó egycellás szerkezet alakuljon ki, azonban ilyen vastagságú edényben már a harmadik térbeli dimenzió hatása is jelentősé válhatott. A kísérleteket 3 °C-on elvégezve, azt tapasztaltam, hogy időben állandó mintázat nem alakul ki, vagyis az állandó alakkal bíró mintázat stabilizálásában a hőhatás do-



minál a harmadik térbeli dimenzió hatásával szemben.

Az időben állandó mintázatok mennyiségi leírásához olyan körülményeket kellett teremteni, hogy a kialakuló cellás szerkezet lehetőleg szimmetrikus legyen, kellően nagy amplitúdóval. Ehhez a reakcióedény hosszát a duplájára növeltem, így 3 cm-nél keskenyebb edényekben a mennyiségileg jól jellemezhető időben állandó szerkezetek képződtek, viszont ez a meghosszabbított edény sem volt elég hosszú a 3 és 4 cm széles edényeknél az időben állandó mintázat kialakulásához. Az elméleti számítások lineáris összefüggést jósoltak az edény szélessége és a mintázat alakját jellemző keveredési hossz között, ezért elvégeztem a lineáris skálázást az átlagos frontalakokra a reakcióedény szélességével, és azt tapasztaltam, hogy az átlagos frontalakok a középső edény falától távol eső részekben jól átfedik egymást, tehát a lineáris skálázás a kísérleti eredményekre is fennáll. Az edény egyik falát jó hővezetőképességű alumínium falra cserélve, nagyobb kiindulási koncentráció volt szükséges a stabil szerkezet kialakításához, a lineáris összefüggés ilyen körülmények között is fennáll. A konvekció mértékének hatását a mintázatképződésre az edény dőlésszögének változtatásával vizsgáltam. Az edényt  $0-60^\circ$ -os szögig változtattam a függőlegeshez képest és azt tapasztaltam, hogy kezdetben látható a különbség a cellák alakjában, viszont a hosszú távú viselkedés szemléltető átlagos frontalakok jó átfedést mutatnak. Ebben a dőlésszög tartományban a mintázat hosszú távú viselkedésére nem jelent változást a konvekció mértékének változása, a mintázat alakját hosszú távon csak a reakcióedény szélessége befolyásolja.

A bonyolultabb mintázatképződés felé haladva először olyan reakcióedényeket használtam, ahol az edény belső falán függőlegesen, a front terjedési irányával párhuzamosan 0,1 mm mély barázdák helyezkedtek el. A barázdák hullámhossza, az edény vastagsága és a kiindulási koncentráció változtatásával három periodikusan változó mintázatot tudtam kialakítani. A mintázatok közti különbség már szemmel is jól látható volt, és a diszperziós görbéken is jelentős különbségeket figyeltem meg. A periodicitás jellemzésére autokorrelációs függvényt használtam. A mintázat hosszú távú viselkedését figyelve megállapítottam, hogy míg kezdetben a függőleges moduláció vezérli a kialakuló mintázatot, addig az idő előrehaladtával a cellák közti kölcsönhatás felerősödik, és hosszú távon már csak ez a hatás érvényesül a mintázat kialakításban.

A rendszert tovább bonyolítva a reakcióedényt két irányban is moduláltam. Mind a

vizuális tapasztalatokból, mind a mennyiségi jellemzőkből az tükröződik, hogy a mintázatképződés kezdeti szakaszát nem befolyásolja a kétirányú moduláció, a mintázat ekkor még a síkfalú edényben kialakuló szerkezethez hasonlít, viszont a hosszú távú viselkedés során a két irányban modulált edényben folytonosan felhasadó kis hullámhosszúságú cellák képződnek, amit a cellaszám időbeli változását ábrázoló grafikon is jól illusztrál. A két irányban modulált edényhez rendelhető cellaszám magasabb értékeknél állandósul, mint a másik két edényhez tartozó.

A csoportunk a jövőben tervezi olyan kísérletek elvégzését is ahol a Hele-Shaw edényt üveggyöngyökkel töltene meg, ezzel még jobb közelítést adva a porózus közegekben történő folyadékmozgásokra.

## 7. Summary

Convection is one of the most common driving forces in the world, since it often occurs in our surrounding, like tectonic motions, ocean or atmospheric flows, or the transport of pollution in the oceans or in the ground. The study of pattern formation by convection in autocatalytic reactions has gained considerable interest and importance in the last three decades. First the velocities of chemical waves was investigated experimentally, then cellular pattern formation was studied in thin tubes and capillaries. The evolution of computer technics has led to the improvement of existing theoretical models. The experiments confirming the models are, however, missing. Our goal was to study the density fingering experimentally and to obtain quantities comparable with the theoretical descriptions.

Specifically, convective instability was studied in the chlorite-tetrathionate reaction which is an autocatalytic reaction with hydrogen ion being the autocatalyst. The reactive interface develops through the reaction which keeps a constant density change between the two sides of the interface where the density of the products are greater than that of the reactants resulting in density fingering in this system. The aim is to understand convection in porous media developed in autocatalytic systems not only because the existing theories are based on Darcy's law which is strictly valid only in porous media but also because in our environment spills often occur in soil which is a typical example of a porous medium. In the beginning we have to understand and characterize density fingering under regular conditions. As a simplest approximation to the experimental realization of a porous medium, periodic spatial heterogeneities were introduced in the inner side of the walls. We systematically varied the parameters of the reaction vessel like thickness, spatial periodicity or depth of the grooves and investigated how these affect the spatiotemporal pattern formation.

For the experiments narrow and wide vessels, so called Hele-shaw cells were used which are built up of two parallel Plexiglas walls and a thin spacer. The traveling fronts were monitored by a standard imaging system. To quantitatively describe the initial front evolution, we used the dispersion curves where growth rates are plotted as a function of the corresponding wave number. The front profiles were determined from

consecutive images of the traveling front. We then calculated the Fourier-modes of the profiles with fast Fourier transformation and from the temporal change of the Fourier-amplitudes the growth rate was determined. The dispersion curve was characterized by two parameters: the wave number and the growth rate of the most unstable mode. For the characterization of the long time behavior we used the mixing length and the temporal average profile. The former was defined as the standard deviation of the mean front which is a better definition, since it considers all points of the front. In the spatially modulated vessels we found that the growing fingers are periodical. For quantitative characterization of this periodical pattern formation a spatial autocorrelation function have been used.

In previous experimental studies in relatively thick reaction vessels it was shown that the modes with low wavenumbers are stabilized by the thermal density change. To demonstrate that this stabilization is generated by heat effect I eliminated it by carrying out experiments at 3 °C. Under the experimental conditions applied there is a 1–2 °C increase during the reaction which yields a negligible decrease in density at this temperature in aqueous solutions. Investigating the initial pattern evolution at room temperature, we have found that upward propagating fronts are slightly unstable and downward propagating fronts have growth rates close to zero at the same wavenumbers. If the experiments are carried out at 3 °C both upward and downward propagating fronts are less unstable, therefore the stabilization is due to thermal effects. The long time evolution was also studied using greater reactant concentrations and a 3 mm thick Hele-Shaw cell. Stable single cells were generated at room temperature even at wide containers. At 3 °C, however, a different structure was observed where the fingers exhibit continuous splitting. The results clearly illustrate that the thickness of the container is not responsible for the stabilization of cellular patterns in wide Hele-Shaw cells.

Stable single fingers with constant velocity and shape evolve in up to 2.5 cm wide Hele-Shaw cells with its length doubled. Theoretically direct proportionality has been predicted between the mixing length and the width of the container, therefore we scaled the temporal average profiles to the width of the container. The normalized profiles fall well on the same curve in the central region away from the boundaries, which

confirms that the geometric parameters of the front are proportional to the width of the container. When one of the Plexiglas walls was changed to an aluminum plate, heat removal to the surrounding was more efficient, therefore larger reactant concentration had to be used to stabilize stable patterns, the linear scaling however remains valid. During the investigation of orientation of the Hele-Shaw vessel was tilted between  $0-60^\circ$  with respect to the vertical. The temporal average profiles with the same width but different tilting angle overlap, so the long time behavior is independent of the orientation of the vessel in the range of  $\theta = 0-60^\circ$ .

As a first step to study convective instability in porous medium, 0.1 mm deep vertical grooves were introduced periodically in the inner side of the walls. The systematic variation of the parameters of the reaction vessel like thickness, spatial periodicity or depth of the grooves and the chemical composition results in three types of patterns. The difference can be illustrated not only in the experimental images but also with the dispersion curves. All the three types of the patterns are periodic. To determine the periodicity a spatial autocorrelation function have been used. The measured wavelength corresponds to the wavelength of the introduced heterogeneity, consequently pattern formation is driven by the spatial vertical grooves in the cell. The interaction between the cells increases during long time evolution which will then overtake the stabilization of the spatial modulation.

The spatial modulation was introduced not only parallel to the direction of front propagation but also perpendicular. We find that the initial evolution of the cellular structure in bimodulated vessels is similar to the formation under normal conditions so the bimodulation of the cell does not affect the initial pattern formation. The long time behavior is, however, controlled by it, since the cells start splitting which will be dominant and results in higher cell number for the spatially bimodulated case compared to the regular and the horizontally modulated conditions where the cell number settles to a lower value.

The systematic variation of gapwidth is the first approximation towards studying porous media. Our group then plan to carry out experiments in Hele-Shaw cell filled with glass beads of various diameters for better controll of porosity.

## Irodalomjegyzék

- [1] Á. Buka és N. Éber, „Konvekció égen, földben, vízben és folyadékkristályokban”, *Fizikai Szemle*, **10**, 359 (2008).
- [2] <http://phstudy.technion.ac.il/sp116027/kh.gif>.
- [3] [http://pctrs.network.hu/clubpicture/2/1/\\_/21125\\_981042.jpg](http://pctrs.network.hu/clubpicture/2/1/_/21125_981042.jpg).
- [4] <http://img.index.hu/cikkepek/0608/kulfold/libanonoil.jpg>.
- [5] Kármán labor honlapja:  
<http://www.karman.elte.hu/honlap/magyar/indexhu.html>.
- [6] I. Jánosi, J. O. Kessler és V. K. Horváth, „Onset of bioconvection in suspension of *Bacillus subtilis*”, *Phys. Rev. E*, **58**, 4793–4800 (1998).
- [7] A. Czirók, I. Jánosi és J. O. Kessler, „Biokonvektív dinamika: Függés az organizmus viselkedésétől”, *J. Exp. Biol.*, **203**, 3345–3354 (2000).
- [8] Rayleigh, „Analytic solutions of the Rayleigh equation for linear density profiles”, *Proc. London Math. Soc.*, **14**, 170–177 (1883).
- [9] G. I. Taylor, „The instability of liquid surfaces when accelerated in a direction perpendicular to their planes, I.”, *Proc. Roy. Soc. A*, **201**, 192–196 (1950).
- [10] D. J. Lewis, „The instability of liquid surfaces when accelerated in a direction perpendicular to their planes. II.”, *Proc. Roy. Soc. A*, **202**, 81–96 (1950).
- [11] H. S. Hele-Shaw, „The flow of water”, *Nature (London)*, **58**, 33–36 (1898).
- [12] P. G. Saffman és G. I. Taylor, „The penetration of a fluid into a porous medium or Hele-Shaw cell containing a more viscous fluid”, *Proc. Roy. Soc. A*, **245**, 312–329 (1958).
- [13] S. Hill, „Channeling in packed columns”, *Chem. Eng. Sci.*, **1**, 247–253 (1952).



- [14] R. L. Chouke, P. van Meurs és C. van der Poel, „The stability of a slow, immiscible, viscous liquid-liquid displacement in a permeable media”, *Trans. AIME*, **216**, 188–194 (1959).
- [15] [http://m.njit.edu/Undergraduate/Capstone/Spring2002\\_kondic/a/index.html](http://m.njit.edu/Undergraduate/Capstone/Spring2002_kondic/a/index.html).
- [16] [http://www.meta-synthesis.com/webbook/24\\_complexity/BenardConvection.gif](http://www.meta-synthesis.com/webbook/24_complexity/BenardConvection.gif).
- [17] C. Normand, Y. Pomeau és M. Velarde, „Convective instability: A physicist’s approach”, *Rev. Mod. Phys.*, **49**, 581–624 (1977).
- [18] R. Luther, „Räumliche fortpflanzung chemischer reaktionen”, *Z. Elektrochemie*, **12**, 596–600 (1906).
- [19] K. Showalter és J. J. Tyson, „Luther’s 1906 discovery and analysis of chemical waves”, *J. Chem. Ed.*, **64**, 742–744 (1987).
- [20] I. R. Epstein és J. A. Pojman, *An Introduction to Nonlinear Dynamics: Oscillations, Waves, Patterns, and Chaos* (Oxford University Press, Oxford, 1998).
- [21] S. K. Scott, *Oscillations, waves and chaos in chemical kinetics* (Oxford University Press, Oxford, 1994).
- [22] G. Bazsa, *Nemlineáris dinamika és egzotikus kinetikai jelenségek kémiai rendszerekben* (Egyetemi jegyzet, Debrecen, 1992).
- [23] R. J. Field és M. Burger, *Oscillations and traveling waves in chemical systems* (Wiley Interscience, New York, 1985).
- [24] P. Ortoleva és J. Ross, „On a variety of wave phenomena in chemical reactions”, *J. Chem. Phys.*, **60**, 5090–5107 (1974).
- [25] T. A. Gribschaw, K. Showalter, D. L. Banville és I. R. Epstein, „Chemical waves in the acidic iodate oxidation of arsenite”, *J. Phys. Chem.*, **85**, 2152–2155 (1981).
- [26] L. Szirovicza, I. Nagypál és E. Boga, „An algorithm for the design of propagating acidity fronts”, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2842–2845 (1989).

- [27] G. Póta, I. Lengyel és G. Bazsa, „Travelling Waves in the Acidic Nitrate–Ferrous Reaction”, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **85**, 3871–3877 (1989).
- [28] G. Póta és G. Stedman, „Exotic Behaviour of Chemical Reaction Systems”, *ACH - Models in Chemistry*, **131**, 229–268 (1994).
- [29] G. Bazsa és I. R. Epstein, „Traveling waves in the nitric acid-iron(II) reaction”, *J. Phys. Chem.*, **89**, 3050–3053 (1985).
- [30] I. Nagypál, G. Bazsa és I. R. Epstein, „Gravity-induced anisotropies in chemical waves”, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3635–3640 (1986).
- [31] J. A. Pojman és I. R. Epstein, „Convective effects on chemical waves. 1. Mechanism and stability criteria”, *J. Phys. Chem.*, **94**, 4966–4972 (1990).
- [32] J. A. Pojman, I. R. Epstein, T. J. McManus és K. Showalter, „Convective effects on chemical waves. 2. Simple convection in the iodate-arsenous acid system”, *J. Phys. Chem.*, **95**, 1299–1306 (1991).
- [33] J. A. Pojman, I. P. Nagy és I. R. Epstein, „Convective effects on chemical waves. 3. Multicomponent convection in the iron(II)-nitric acid system”, *J. Phys. Chem.*, **95**, 1306–1311 (1991).
- [34] I. P. Nagy, A. Keresztessy, J. A. Pojman, G. Bazsa és Z. Noszticzius, „Chemical waves in the iodide-nitric acid system”, *J. Phys. Chem.*, **98**, 6030–6037 (1994).
- [35] A. Keresztessy, I. P. Nagy, G. Bazsa és J. A. Pojman, „Chemical waves in the iodate-sulfite and bromate-sulfite systems”, *J. Phys. Chem.*, **99**, 5379–5384 (1995).
- [36] J. Masere, D. A. Vasquez, B. F. Edwards, J. W. Wilder és K. Showalter, „Non-axisymmetric and axisymmetric convection in propagating reaction-diffusion fronts”, *J. Phys. Chem.*, **98**, 6505–6508 (1994).
- [37] J. A. Pojman, A. Komlósi és I. P. Nagy, „Double-diffusive convection in traveling waves in the iodate-sulfite system explained”, *J. Phys. Chem.*, **100**, 16209–16212 (1996).

- [38] A. Komlósi, I. P. Nagy, G. Bazsa és J. A. Pojman, „Convective chemical fronts in the 1,4-cyclohexanedione-bromate-sulfuric acid-ferroin system”, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 9136–9141 (1998).
- [39] J. W. Wilder, B. F. Edwards és D. A. Vasquez, „Finite thermal diffusivity at onset of convection in autocatalytic systems: Continuous fluid density”, *Phys. Rev. A*, **45**, 2320–2327 (1992).
- [40] B. F. Edwards, J. W. Wilder és K. Showalter, „Onset of convection for autocatalytic reaction fronts: Laterally unbounded system”, *Phys. Rev. A*, **43**, 749–760 (1991).
- [41] D. A. Vasquez, J. W. Wilder és B. F. Edwards, „Onset of convection for autocatalytic reaction fronts: Laterally bounded systems”, *Phys. Rev. A*, **43**, 6694–6699 (1991).
- [42] J. Huang, D. A. Vasquez, B. F. Edwards és P. Kolodner, „Onset of convection for autocatalytic reaction fronts in a vertical slab”, *Phys. Rev. E*, **48**, 4378–4386 (1993).
- [43] D. A. Vasquez, J. M. Littlely, J. W. Wilder és B. F. Edwards, „Convection in chemical waves”, *Phys. Rev. E*, **50**, 280–284 (1994).
- [44] J. Huang és B. F. Edwards, „Pattern formation and evolution near autocatalytic reaction fronts in a narrow vertical slab”, *Phys. Rev. E*, **54**, 2620–2627 (1996).
- [45] D. A. Vasquez, J. W. Wilder és B. F. Edwards, „Chemical wave propagation in Hele-Shaw cells and porous media”, *J. Chem. Phys.*, **104**, 9926–9931 (1996).
- [46] M. Abid, J. B. Liu és P. D. Ronney, „Surface tension and fingering of miscible interfaces”, (1999), NASA Technical Reports.
- [47] A. De Wit, „Fingering of chemical fronts in porous media”, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 054502 (2001).

- [48] J. Martin, N. Rakotomalala, D. Salin, M. Böckmann és S. C. Müller, „Gravitational instability of miscible fluids in a Hele-Shaw cell and chemical reaction”, *J. Phys. IV.*, **11**, 99–106 (2001).
- [49] J. Martin, N. Rakotomalala, D. Salin és M. Böckmann, „Buoyancy-driven instability of an autocatalytic reaction front in a Hele-Shaw cell”, *Phys. Rev. E*, **65**, 051605 (2002).
- [50] E. Lajeunesse, J. Martin, N. Rakotomalala és D. Salin, „3D instability of miscible displacements in a Hele-Shaw cell”, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 5254–5257 (1997).
- [51] M. R. Carey, S. W. Morris és P. Kolodner, „Convective fingering of an autocatalytic reaction front”, *Phys. Rev. E*, **53**, 6012–6015 (1996).
- [52] M. Böckmann és S. C. Müller, „Growth rates of the buoyancy-driven instability of an autocatalytic reaction front in a narrow cell”, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 2506–2509 (2000).
- [53] G. M. Homsy, „Viscous fingering in porous media”, *Ann. Rev. Fluid Mech.*, **19**, 271–311 (1987).
- [54] C. T. Tan és G. M. Homsy, „Stability of miscible displacements in porous media: Rectilinear flow”, *Phys. Fluids*, **29**, 3549–3556 (1986).
- [55] T. Bánsági Jr., D. Horváth és A. Tóth, „Convective instability of an acidity front in Hele-Shaw cells”, *Phys. Rev. E*, **68**, 026303 (2003).
- [56] A. De Wit, „Miscible density fingering of chemical fronts in porous media or Hele-Shaw cells: nonlinear simulations”, *Phys. Fluids*, **16**, 163 (2004).
- [57] L. Šebestíková, J. D’Hernoncourt, M. Hauser, S. Müller és A. De Wit, „Flow-field development during finger splitting at an exothermic chemical reaction”, *Phys. Rev. E*, **75**, 026309 (2007).
- [58] J. Yang, A. D’Onofrio, S. Kalliadasis és A. De Wit, „Rayleigh-Taylor instability of reaction-diffusion acidity fronts”, *J. Chem. Phys.*, **117**, 9395–9407 (2002).

- [59] D. A. Vasquez és A. De Wit, „Dispersion relations for the convective instability of an acidity front in Hele-Shaw cells”, *J. Chem. Phys.*, **117**, 935–941 (2004).
- [60] D. Lima, A. D’Onofrio és A. De Wit, „Nonlinear fingering dynamics of reaction-diffusion acidity fronts: Self-similar scaling and influence of differential diffusion”, *J. Chem. Phys.*, **124**, 014509 (2006).
- [61] T. Tóth, D. Horváth és A. Tóth, „Scaling law of stable single cells in density fingering of chemical fronts”, *J. Chem. Phys.*, **128**, 144509 (2008).
- [62] A. De Wit és G. M. Homsy, „Viscous fingering in periodically heterogeneous porous media. I. Formulation and linear stability”, *J. Chem. Phys.*, **107**, 9609–9618 (1997).
- [63] A. De Wit és G. M. Homsy, „Viscous fingering in periodically heterogeneous porous media. II. Numerical simulations”, *J. Chem. Phys.*, **107**, 9619–9628 (1997).
- [64] A. De Wit és G. M. Homsy, „Viscous fingering in reaction-diffusion systems”, *J. Chem. Phys.*, **110**, 8663–8675 (1999).
- [65] T. Gerard és A. De Wit, „Miscible viscous fingering induced by a simple A plus B  $\rightarrow$  C chemical reaction”, *Phys. Rev. E*, **79**, 016308 (2009).
- [66] D. Horváth, S. Tóth és A. Tóth, „Periodic heterogeneity-driven resonance amplification in density fingering”, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 194501 (2006).
- [67] T. Tóth, D. Horváth és A. Tóth, „Density fingering in spatially modulated Hele-Shaw cells”, *J. Chem. Phys.*, **127**, 234506 (2007).
- [68] D. Horváth, T. Bánsági Jr. és A. Tóth, „Orientation-dependent density fingering in an acidity front”, *J. Chem. Phys.*, **117**, 4399–4401 (2002).
- [69] L. Szirovicza, I. Nagypál és E. Boga, „Savas frontreakciók tervezése”, *Magyar Kém. F.*, **96**, 72–77 (1990).
- [70] A. K. Horváth, I. Nagypál, G. Peintler és I. R. Epstein, „Autocatalysis and self-inhibition: coupled kinetic phenomena in the chlorite-tetrathionate reaction”, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 6246–6247 (2004).

- [71] A. K. Horváth, I. Nagypál és I. R. Epstein, „Three autocatalysts and self-inhibition in a single reaction: A detailed mechanism of the chlorite-tetrathionate reaction”, *Inorg. Chem.*, **45**, 9877–9883 (2006).
- [72] A. K. Horváth, „A three-variable model for the explanation of the supercatalytic effect of hydrogen ion in the chlorite-tetrathionate reaction”, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 5124–5128 (2005).
- [73] I. Szalai, F. Gauffre, V. Labrot, J. Boissonade és P. De Kepper, „Spatial bistability in a pH autocatalytic system: From long to short range activation”, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 7843–7849 (2005).
- [74] F. Gauffre, V. Labrot, J. Boissonade, P. De Kepper és E. Dulos, „Reaction-diffusion patterns of the chlorite-tetrathionate system in a conical geometry”, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 4452–4456 (2003).
- [75] V. Labrot, P. De Kepper, J. Boissonade, I. Szalai és F. Gauffre, „Wave patterns driven by chemomechanical instabilities in responsive gels”, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 21476–21480 (2005).
- [76] A. Tóth, I. Lagzi és D. Horváth, „Pattern formation in reaction-diffusion systems: Cellular acidity fronts”, *J. Phys. Chem.*, **100**, 14837–14839 (1996).
- [77] D. Horváth és A. Tóth, „Diffusion-driven front instabilities in the chlorite-tetrathionate reaction”, *J. Chem. Phys.*, **108**, 1447–1451 (1998).
- [78] A. Tóth, B. Veisz és D. Horváth, „Diffusion-driven front instability in a three-dimensional medium”, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 5157–5159 (1998).
- [79] T. Bánsági Jr., D. Horváth és A. Tóth, „Multicomponent convection in the chlorite-tetrathionate reaction”, *Chem. Phys. Lett.*, **384**, 153–156 (2004).
- [80] T. Bánsági Jr., D. Horváth, A. Tóth, J. Yang, S. Kalliadasis és A. De Wit, „Density fingering of an exothermic autocatalytic reaction”, *Phys. Rev. E*, **68**, 055301 (2003).



- [81] T. Tóth, D. Horváth és A. Tóth, „Thermal effects in the density fingering of the chlorite-tetrathionate reaction”, *Chem. Phys. Lett.*, **442**, 289–292 (2007).
- [82] T. Bánsági Jr., D. Horváth és A. Tóth, „Nonlinear interactions in the density fingering of an acidity front”, *J. Chem. Phys.*, **121**, 11912–11915 (2004).
- [83] T. Rica, D. Horváth és A. Tóth, „Density fingering in acidity fronts: Effects of viscosity”, *Chem. Phys. Lett.*, **408**, 422–425 (2005).
- [84] F. Küster és A. Thiel, *Rechentafeln für die Chemische Analytik* (Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1985).

# Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani Dr. Visy Csabának és Dr. Dékány Imrének, amiért lehetővé tették, hogy a Fizikai Kémiai Tanszéken végezzem doktori munkámat, továbbá megköszönöm a tanszék összes dolgozójának segítségét.

Köszönöm témavezetőimnek Dr. Tóth Ágotának és Dr. Horváth Dezsőnek, amiért alkalmasnak találtak a munka elvégzésére és rengeteg szakmai segítséget nyújtottak annak érdekében, hogy ez a disszertáció elkészülhessen. Köszönettel tartozom nekik, hogy ez a három év családi hangulatban telt és ez idő alatt nemcsak tudásomat, hanem jellememet is formálták.

Szeretném megköszönni Dr. Anne De Wit szakmai segítségét, és hálás vagyok a Richard M. Noyes Fund Fellowship díj elnyerésében nyújtott támogatásáért, amellyel részt vehettem a 2008. évi Gordon Research konferenciáján.

Ugyanúgy hála illeti a csoportunkban dolgozó és korábban megforduló összes hallgató társamat, akik gondoskodtak arról, hogy jó hangulatban teljenek a munkás hét-köznapiak. Külön köszönet azoknak, akik nem csak munkatársként gondolnak rám, hanem barátságukkal is kitüntettek.

Végül köszönöm szüleimnek, hogy az első perctől fogva minden döntésemben mellett álltak és a biztos családi háttér megteremtésével segítettek abban, hogy idáig eljuthassak. Páromnak, Robinak, amiért a legnehezebb pillanatokban is elviselt és erőt adott a folytatáshoz. A családom többi tagjának és barátaimnak a biztatásért és támogatásért.

Köszönöm a Magyar Űrkutatási Hivatal és az ESA PESC 98036 számú pályázata által nyújtott anyagi támogatást.